

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie organique
et pharmaceutique

FAÇULTÉ DES SCIENCES
Professeur E. Cherbuliez

Sur la synthèse de quelques corps à liaison Si-O-P et sur les propriétés chimiques générales de cette liaison

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Ernest Stephan ROSENBERG

de

Grande-Bretagne

Thèse N° 1249

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie organique
et pharmaceutique

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur E. Cherbuliez

Sur la synthèse de quelques corps à liaison Si-O-P et sur les propriétés chimiques générales de cette liaison

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Ernest Stephan ROSENBERG

de

Grande-Bretagne

Thèse N° 1249



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur E. Cherbuliez, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 20 février 1956.

Le doyen :

Edouard PARÉJAS

THÈSE N° 1249

Le présent travail a été effectué aux laboratoires de chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève sous la direction de Monsieur J.-P. Leber, Dr ès sc., privat-docent, et sous l'impulsion de Monsieur Emile Cherbuliez, professeur de chimie organique et pharmaceutique à la Faculté des Sciences.

Je tiens à exprimer à Monsieur Leber mes meilleurs remerciements pour son aide et ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande estime.

Je voudrais exprimer à Monsieur le Professeur Emile Cherbuliez, directeur des laboratoires de chimie organique et pharmaceutique, mon estime profonde pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon amitié les plus sincères.

Je voudrais aussi remercier très vivement Monsieur Joseph Rabinowitz, ingénieur-chimiste, pour toute l'aide qu'il m'a accordée.

A MES CHERS PARENTS

Chers parents, j'ai l'honneur de vous adresser
ce petit livre qui vous sera dédié. C'est
un souvenir de mon séjour à l'école
et de la vie que j'ai menée pendant
ces années. J'espère qu'il vous
plaira et qu'il vous rappellera
les moments heureux que nous avons
passés ensemble. Je vous prie de
me pardonner si ce livre n'est
pas parfait. C'est un travail
de cœur et j'ai voulu vous
offrir quelque chose de personnel.
Je vous embrasse très tendrement
et vous prie de transmettre
mes salutations à toute la famille.

TABLE DES MATIERES

	pages
Introduction	7
Synthèse et propriétés de dérivés à un seul groupement O-P sur l'atome de silicium	10
Hydrolyse	11
Alcoololyse	12
Estérification de l'acide orthophosphorique par la fonction siloxane (acidolyse d'alcoxysilanes)	13
Mécanisme de l'alcoololyse et de l'estérification	14
Phénolyse	14
Comportement de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique à la chaleur	15
Synthèse et propriétés de l'ester bis-diméthylphosphorique du diméthylsilanediol	16
Hydrolyse de A	17
Alcoololyse	17
Comportement de A à la chaleur	17
Remarques concernant ces deux synthèses	18
Réaction d'un chlorosilane avec un phosphate minéral	19
Réaction d'un chlorosilane avec un ester o-phosphorique neutre	19
Réaction entre l'ester diéthylchlorophosphorique et l'orthosilicate d'éthyle	20
Réaction entre le triméthyléthoxysilane et le chlorphosphonate d'éthyle	21
Réaction entre le diméthylchlorosilane et le phosphate d'éthyle	21
Réaction entre l'acide orthophosphorique et l'o-silicate d'éthyle	22
Réaction du triméthyléthoxysilane avec le pentoxyde de phosphore	23
Réaction du silicate d'éthyle avec le pentoxyde de phosphore	25

PARTIE EXPERIMENTALE

	page
Procédé analytique de dosage des trois fonctions acides de H_3PO_4	26
Préparation du diméthylphosphate de Na anhydre	27
Préparation de l'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique	27
Hydrolyse de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique	28
Alcoolyse de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique	28
Isolement de Me_3SiOMe	29
Alcoolyse de $Me_3SiOPO(OEt)_2$ et examen des produits de réaction non volatils	29
Estérification de l'acide o-phosphorique par la fonction siloxane	31
Même réaction de H_3PO_4 avec Me_3SiOEt et examen des produits de réaction non volatils	31
Préparation du triméthyléthoxysilane pur	33
Distillation de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-o-phosphorique	33
Effet du chauffage de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-o-phosphorique sous pression atmosphérique	35
Préparation de $(MeO)_2P(O)-O-Si(Me)_2-O-P(O)(OMe)_2$ (ester A)	35
Hydrolyse de l'ester A	36
Alcoolyse de l'ester A	37
Distillation de l'ester A	37
Réaction de Me_3SiCl avec Na_2HPO_4	38
Réaction de Me_3SiCl avec Na_3PO_4	39
Réaction de Me_3SiCl avec Et_3PO_4	39
Réaction de $ClPO(OEt)_2$ avec $Si(OEt)_4$	41
Réaction de Me_3SiOEt avec $ClPO(OEt)_2$	43
Réaction de Et_3PO_4 avec Me_2SiCl_2	43
Réaction entre H_3PO_4 et Et_4SiO_4	45
Réaction de P_4O_{10} avec Me_3SiOEt	46
Réaction de P_4O_{10} avec Me_3SiOEt en présence de Et_3N	47
Réaction de P_4O_{10} avec $Si(OEt)_4$	48
BIBLIOGRAPHIE	49

INTRODUCTION

L'étude du comportement de nombreux acides, lors de l'estérification, et de celui des esters en résultant, lors de la saponification, a permis de conclure qu'en ce qui concerne le comportement des acides au cours de ces phénomènes, on peut classer les acides en deux catégories principales :

a) Les acides dont l'atome central de la fonction acide est saturé au point de vue coordinatif ;

b) Les acides dont l'atome central de la fonction acide n'est pas saturé au point de vue coordinatif.

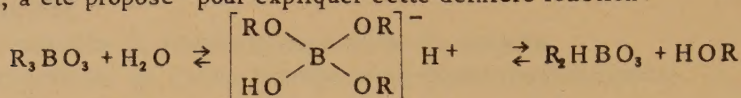
En général, l'estérification des acides du groupe (a) est plus difficile que ceux du groupe (b), et les esters en résultant sont plus résistants à la saponification que ceux du groupe (b).

La comparaison entre le comportement de l'acide orthoborique et de ses esters et celui de l'acide phosphorique et de ses esters, rendra cette distinction plus claire.

La différence fondamentale entre ces deux acides réside en ceci que l'ion orthophosphate, avec ses quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome central de P, se trouve ainsi coordinativement saturé (puisque l'indice coordinatif maximum du P par rapport à l'oxygène semble être de quatre * et constitue un groupement particulièrement stable, alors que dans l'ion borate, l'atome de bore, dont l'indice coordinatif maximum par rapport à l'oxygène est également de quatre, n'est entouré que de trois atomes d'oxygène, ce qui le rend non saturé au point de vue coordinatif ; en outre l'atome de bore est caractérisé par la facilité avec laquelle il passe de l'état tricoordiné à l'état tétracoordiné et vice-versa.

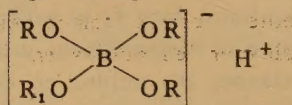
*) Des corps tels que $P(O_6H_5)_5$ (dérivés « quasiphosphonium » selon Kolosapoff) se comportent comme des dérivés à P tétracoordiné : $[P(O_6H_5)]^+ (O_6H_5)^-$, etc.

Ainsi, l'acide borique est transformé en borate d'éthyle avec une aisance étonnante¹, alors que ce dernier est facilement hydrolysé en ses constituants. Le schéma suivant, où l'atome de bore devient tétracoordiné, a été proposé² pour expliquer cette dernière réaction :

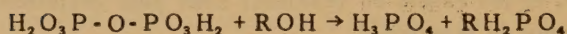
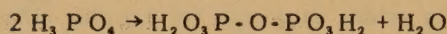


L'alcoolyse si rapide des esters de l'acide borique :

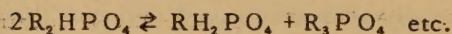
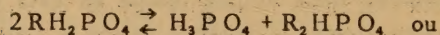
$B(OR)_3 + 3R_1OH \rightleftharpoons B(OR_1)_3 + 3ROH$ (et tous les termes intermédiaires) s'explique de la même façon, par la formation intermédiaire d'acides tétraalcooxyboriques³, par exemple :



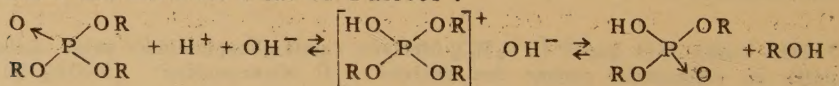
L'acide orthophosphorique se comporte d'une façon tout à fait différente. Son estérification avec les alcools exige une température élevée car il doit y avoir formation préalable d'acide pyrophosphorique qui réagit ensuite avec une molécule d'alcool⁴ pour donner une molécule d'acide monoalcoylphosphorique et une molécule d'acide phosphorique.



Une estérification plus poussée se fait par le même mécanisme ou bien par inter-réaction des monoesters ainsi formés⁵ (acidolyse d'une molécule d'un acide monoalcoylphosphorique par une fonction acide d'une autre molécule de l'acide monoalcoylphosphorique) :

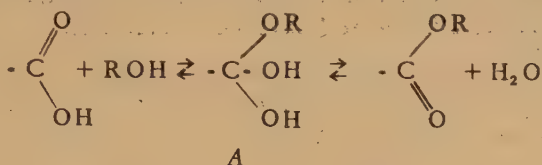


Les esters phosphoriques neutres sont hydrolysés sans difficulté spéciale, mais les acides phosphoriques partiellement estérifiés ne sont hydrolysés, en solution aqueuse, avec une vitesse appréciable qu'en milieu acide, et même dans ces conditions, cette vitesse est très inférieure à celle des esters correspondants de l'acide orthoborique. Le mécanisme le plus probable est la fixation du cation sur l'atome d'oxygène relié à l'atome central de phosphore par une liaison semipolaire, suivie d'une élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool⁶.

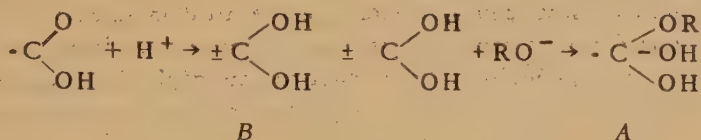


Le cas des acides carboxyliques est encore différent car nous avons ici à la fois une double liaison (hémipolaire) et une non saturation au point de vue coordinatif. Les deux mécanismes suivants ont été proposés pour l'estérification de ces acides :

a) L'addition d'une molécule d'alcool à la double liaison et formation d'un produit intermédiaire instable (A)⁷.



b) L'addition d'un proton et la formation d'un ion carbénium qui se combine avec l'anion de l'alcool pour former le même produit intermédiaire instable (A)⁸.

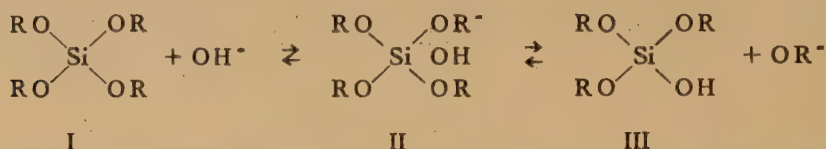


La caractéristique commune de ces deux mécanismes est la formation du même produit intermédiaire (A) qui est saturé au point de vue coordinatif.

La position de l'acide silicique et des acides polysiliciques dans toutes ces catégories d'oxyacides n'est pas exactement définie. Si le silicium est indiscutablement hexacoordiné vis-à-vis du fluor (l'acide fluosilicique résulte de l'addition de 2 ions fluorure à octet complet sur le Si de SiF_4), on se demande encore si, vis-à-vis d'autres atomes tels que l'oxygène ou le carbone, son indice de coordination est de 4 au maximum ou si ce chiffre peut être dépassé, comme le font penser par exemple les travaux de AELSON, LOEBEL, EIRICH* sur la saponification alcaline des esters de l'acide orthosilicique. En effet, l'hydrolyse d'un orthoester carboxylique, par exemple $\text{C}(\text{OEt})_4$, n'est catalysée que par les ions H^+ qui interviennent très certainement par formation de groupes oxonium sur un des atomes d'oxygène, comme dans l'hydrolyse des éthers; les ions OH^- n'ont pas d'effet car les oxygènes du groupement $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ne se complexent qu'avec un proton et, d'autre part, le C est déjà coordinativement saturé. Dans le cas des esters $\text{Si}(\text{OR})_4$, par contre, on observe effectivement une activation de l'hydrolyse aussi par les bases.

*) J.A.C.S., 72, 5705 (1950).

Dans la liaison Si-O l'écart entre les centres des deux atomes est nettement plus grand (1,83 Å)* que celui entre C et O dans C-O (1,43 Å)*; il y a donc à priori de la place pour plus de quatre O autour d'un atome de silicium. Par analogie avec ce qui se passe pour la saponification alcaline des esters carboxyliques (exemples d'esters à fonction acide non saturée coordinativement), on peut alors admettre que cette activation résulte de la formation d'une combinaison complexe résultant de l'addition, sur le Si, d'un ion OH⁻ (avec l'oxygène à octet complet, comme l'ion fluorure le possède).



Cette addition est réversible en ce sens que le groupement pentacoordiné qui en résulte peut dissocier avec départ d'un anion OX⁻, soit avec formation d'une molécule d'ester partiellement saponifié selon III. Dans ce dernier cas, l'équilibre de la réaction sera déplacé presque entièrement vers la droite car l'anion OR⁻, en milieu aqueux, sera transformé à peu près intégralement en HOR. Comme l'acide orthosilicique est un acide très faible, la molécule (RO)₃Si OH est très peu ionisée en milieu aqueux; elle peut se transformer à son tour en anion complexe du type II, etc., jusqu'à hydrolyse intégrale.

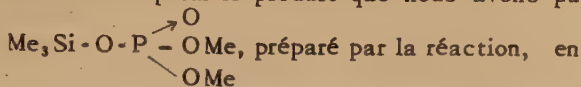
Nous avons pensé que l'étude du comportement, vis-à-vis de l'eau et des alcools, de corps contenant le groupement Si-O-P apporterait des arguments dans ce débat sur la coordinance du silicium par rapport à l'oxygène. Les dérivés de ce type n'étaient pas encore connus, nous avons dès lors étudié d'une manière plus générale la possibilité d'obtenir ces corps.

Synthèses et propriétés de dérivés à un seul groupement O-P sur l'atome de silicium

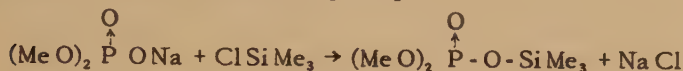
Nous avons essayé de préparer des composés contenant la liaison Si-O-P par plusieurs méthodes (voir partie expérimentale), mais malgré la formation presque certaine de la liaison Si-O-P, aucune substance

*) PAULING, *Nature of the chemical bond*, Cornell University Press, p. 164.

pure n'a d'abord pu être isolée⁹. Le premier produit que nous avons pu isoler à l'état pur est



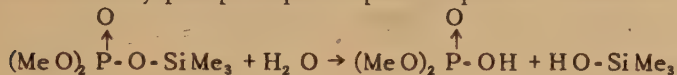
milieu étheré, d'une suspension de diméthylphosphate de Na et du triméthylchlorosilane, avec formation quantitative de ClNa et de l'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique :



Après filtration du chlorure de Na et évaporation de l'éther sous vide poussé à température ordinaire, on obtient l'ester en question, sous forme d'un résidu liquide limpide, et dont la constitution est confirmée par ses transformations. En sa qualité d'anhydride d'acide, ce corps doit être susceptible de subir aisément soit une hydrolyse, soit une alcoolyse, et c'est bien ce que l'on constate.

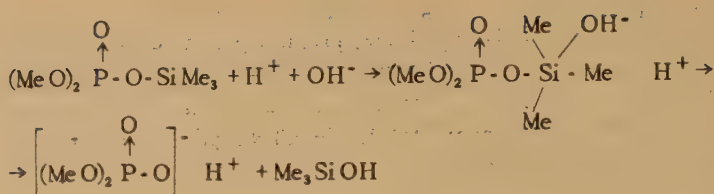
Hydrolyse

La liaison $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ dans la substance précédente, ainsi que dans les substances que nous décrirons plus loin, est hydrolysée instantanément par H_2O à température ordinaire, et il se forme du triméthylsilanol et de l'acide diméthylphosphorique d'après l'équation suivante :



Le liquide résultant de l'hydrolyse titré par de la soude caustique, consomme un équivalent d'alcali au méthylorange par molécule d'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique, sans aucune consommation additionnelle pour la neutralisation à la phénolphtaléine. Le triméthylsilanol, qui se condense si rapidement pour former l'hexaméthylidisiloxane qu'il est nécessaire d'appliquer une technique spéciale pour l'isoler¹⁰, ne consomme pas d'alcali. De plus, ainsi que nous l'avons montré dans l'introduction, les fonctions esters de l'acide phosphorique sont stables dans ces conditions. Par conséquent, cette consommation d'alcali ne peut provenir que de l'hydrolyse de la liaison $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{P O}$.

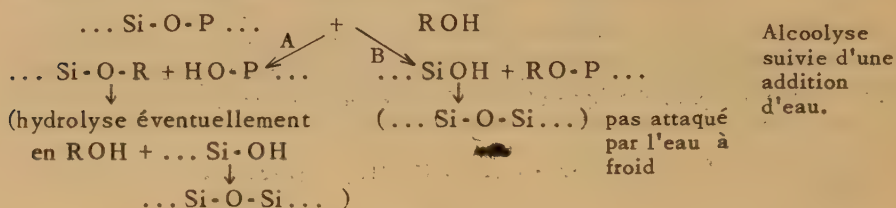
Cette sensibilité à l'hydrolyse s'explique facilement si l'on admet que l'atome de Si n'est pas saturé coordinativement. Un groupe hydroxyle peut alors se fixer sur l'atome de Si ce qui transforme la molécule en anion complexe dont la charge est neutralisée par la présence d'un proton. L'acide ainsi formé est instable et la liaison $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ est scindée en abondant en solution l'ion diméthylorthophosphate. Le mécanisme de cette hydrolyse peut être représenté par le schéma suivant¹⁸ comportant la formation d'un dérivé du Si à indice de coordination supérieur à 4.



En effet, si le Si (tétracoordiné) de cet anhydride phosphosilicique peut fixer encore une fonction OH en première sphère, on comprend l'extrême facilité de cette réaction, rappelant l'aisance par exemple de l'hydrolyse des esters boriques.

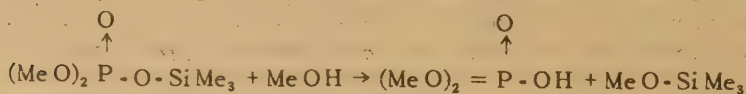
Alcoolyse

L'alcoolyse du groupement Si-O-P peut en principe procéder de deux manières (A ou B) que l'on pourra distinguer facilement par un



titrage acidimétrique en milieu aqueux. Si l'alcoolyse a procédé selon B, le contact avec l'eau à froid ne modifiera pas le groupement R-O-P...; il n'y aura donc pas d'acidité titrable (le silanol et son produit de déshydratation, le silyloxyde, n'ont pas de propriétés acides). Par contre, si la réaction suit la voie A, on obtiendra une fonction acide phosphorique titrable (comme dans le cas de l'hydrolyse directe), à côté d'un alcoxy-silane neutre ainsi que ses produits d'hydrolyse éventuels. Or, c'est exclusivement l'alcoolyse selon le schéma A qui est observée.

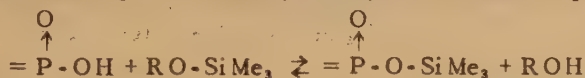
En effet, après chauffage à reflux de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique avec du méthanol, suivi d'une hydrolyse à température ordinaire avec H₂O, la consommation de NaOH au méthylorange est toujours d'un équivalent d'alcali par molécule d'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique mise en œuvre, selon :



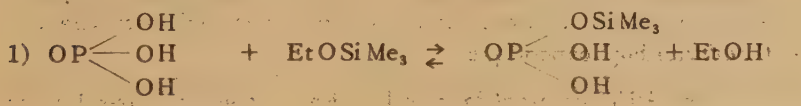
En outre, nous avons pu isoler le triméthylméthoxysilane, mais pas en quantité stoechiométrique, ce qui nous a fait penser que la réaction doit être réversible et donner lieu à un équilibre. Nous l'avons vérifié en soumettant une fraction du mélange réactionnel de concentration initiale connue, à un très lent courant d'air sec dans un vide poussé, jusqu'à poids constant. Dans ces conditions, le triméthylméthoxysilane (P. E. 57,2°C) et le méthanol (P. E. 64,8°C) sont complètement évaporés et il doit rester un mélange d'ester silicophosphorique primitif non transformé et d'acide diméthylphosphorique. Le résidu liquide, soumis à l'hydrolyse, donne effectivement par unité de poids une consommation d'alcali au méthylorange intermédiaire entre les consommations théoriques respectivement de l'ester triméthylsilyldiméthylorthophosphorique et de l'acide diméthylphosphorique. Lorsqu'une fraction de ce résidu liquide, est chauffée à reflux avec du méthanol et les produits volatils éliminés comme précédemment, l'acidité titrable au méthylorange par unité de poids augmente, ce qui nous indique que la quantité d'acide diméthylorthophosphorique a augmenté et que l'équilibre de cette réaction a été déplacé vers la droite.

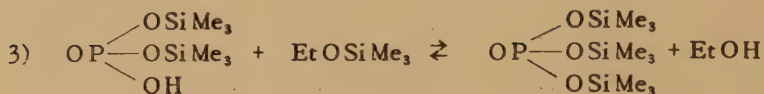
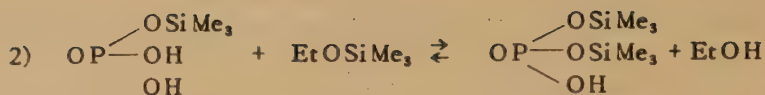
Estérification de l'acide orthophosphorique par la fonction siloxane (acidolyse d'alcoxysilanes).

Il nous est dès lors paru intéressant de déterminer le nombre de fonctions acides de l'acide orthophosphorique qui pourraient être estérifiées directement par un triméthylalcoxysilane, selon l'équation :



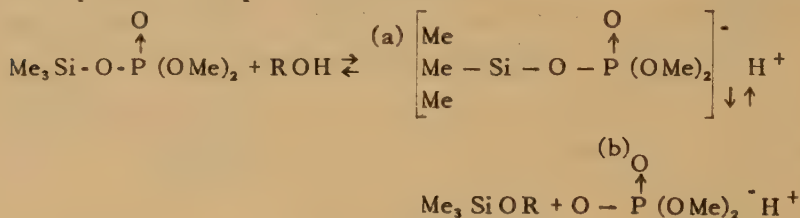
Du triméthyléthoxysilane pur¹² a été chauffé à reflux avec de l'acide phosphorique anhydre¹³; l'alcool éthylique formé a été séparé et dosé¹⁴. La quantité d'alcool formé, de même que l'acidité titrable au méthylorange et à la phénolphtaléine après hydrolyse du résidu obtenu par élimination des produits volatils (éthanol P.E. 78°C et excès de triméthyléthoxysilane P.E. 75°C forment un aзеотроpe qui distille à 66°C¹⁵) au moyen d'un courant très lent d'air sec dans un vide poussé, correspondent à l'estérification progressive de l'acide phosphorique, que l'on peut rendre presque intégrale par répétition du traitement par l'alcoxysilane. Cette estérification peut être représentée par le schéma suivant :





Mécanisme de l'alcoolyse et de l'estérification

L'alcoolyse et l'estérification de ces substances peuvent être expliquées par un mécanisme semblable à celui de l'hydrolyse déjà décrit. Dans l'alcoolyse, l'anion éthoxy se fixe sur l'atome de Si pour former un anion complexe intermédiaire selon (a) qui est instable et qui peut dissocier avec départ d'un des groupes OX fixés sur le silicium, sous forme d'un anion OX⁻, pour donner ainsi naissance soit à un alcoylsiloxane selon (b) et à une fonction acide phosphorique libre (alcoolyse), soit aux produits de départ (inversion de (a)).



L'estérification des fonctions acides de l'acide orthophosphorique par acidolyse d'un trialcoylalcoxysilane se fait par un procédé qui est exactement l'inverse, soit la fixation de l'ion orthophosphate sur l'atome de Si (inversion de (b)), pour former un ion complexe instable qui se décompose pour donner soit l'ester siloxylique ou bien les produits de départ.

L'estérification de la deuxième et de la troisième fonction acide se fait suivant le même mécanisme.

Phénolyse

La phénolyse de l'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique se fait d'une façon analogue, avec formation de triméthylphénoxysilane et d'acide diméthylorthophosphorique.

Nous l'avons vérifié en procédant de la même façon que pour l'alcoolyse.

Comportement de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique à la chaleur

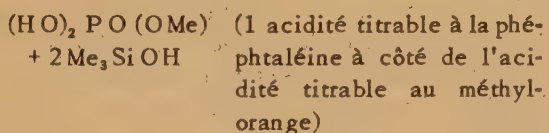
Même dans un vide poussé, cet ester se décompose partiellement sous l'effet de la chaleur. En effet, la température de distillation croît constamment et il reste un résidu contenant la liaison pyrophosphorique. Le distillat, soumis à l'hydrolyse, donne par unité de poids une acidité titrable au méthylorange plus faible ainsi qu'une certaine acidité à la phénolphtaléine. Si on soumet le distillat à un courant très lent d'air sec dans un vide poussé, ces acidités augmentent légèrement, ce qui nous indique la formation, lors de la distillation, d'un liquide volatile restant neutre après hydrolyse à froid, probablement du triméthylméthoxysilane et du phosphate de méthyle. Par redistillation, on note que la décomposition se poursuit et qu'il reste de nouveau un résidu à groupement pyrophosphorique.

Ces transformations peuvent en principe s'expliquer si l'on se rappelle qu'à température suffisamment élevée, il peut se produire entre 2 molécules d'ester un échange de radicaux alcoyle et acyle respectivement, et que d'autre part les esters orthophosphoriques, par exemple le phosphate d'éthyle, toujours à température suffisamment élevée, subissent une décomposition avec production de dérivés pyro- (et poly-) phosphoriques à côté d'éther (action alcoylante du phosphate d'alcoyle). Appliquées à l'ester silico-phosphorique considéré, ces réactions peuvent être formulées comme suit:

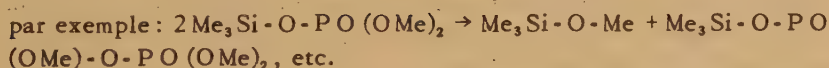
a) Echange de radicaux alcoyle et ici silyle entre 2 molécules d'ester:



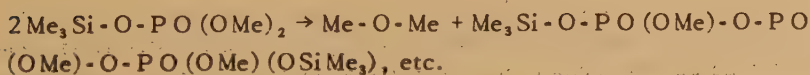
↓ hydrolyse



b) Réaction d'alcoylation:



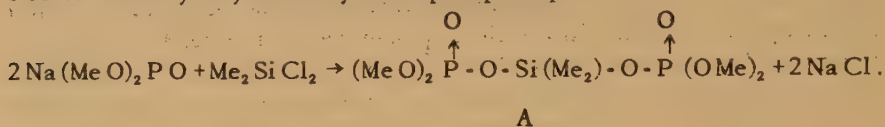
ou



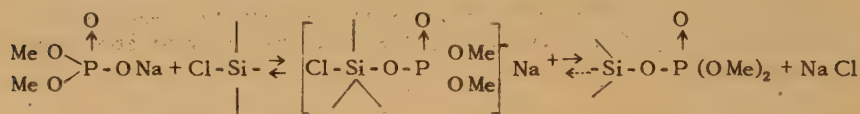
Groupements pyro- (poly-) phosphoriques.

Synthèse et propriétés de l'ester bis-diméthylphosphorique du diméthylsilanediol

Cette substance a été obtenue presque pure et avec un rendement presque quantitatif à l'aide d'une réaction analogue à celle qui nous a fourni l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique :



Le rendement élevé en A dans cette réaction ainsi que dans celle qui aboutit à l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique s'explique par les faits suivants. Ces deux réactions sont fortement exothermiques; d'autre part, les produits de départ sont miscibles à l'éther ou y possèdent une certaine solubilité (diméthylphosphate de Na, grâce à la présence de 2 fonctions esters); au fur et à mesure qu'il se dissout, le diméthylphosphate de Na peut donc réagir en système homogène avec l'alcoylchlorosilane, avec fixation de l'ion diméthylphosphate sur l'atome de Si, pour former comme produit intermédiaire un sel de Na instable qui perd une molécule de NaCl :

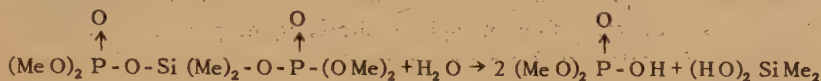


L'équilibre de cette réaction en principe également réversible est déplacé vers la droite du fait de l'insolubilité du chlorure de Na dans l'éther. Cette conception est en accord avec le fait que la réaction entre le phosphate disodique en suspension dans l'éther avec le triméthylchlorosilane d'une part, et de l'autre celle du phosphate trisodique toujours en suspension dans l'éther avec le triméthylchlorosilane (voir plus loin), donnent de très faibles rendements en ester triméthylsilylphosphorique, puisque les deux phosphates alcalins ne possèdent pas de groupements favorisant la solubilité dans l'éther.

Les dérivés à fonction Si-O-P se décomposent partiellement (voir plus loin) à des températures supérieures à 100°C; une distillation même dans un vide poussé conduit donc non pas à un produit plus pur mais au contraire à une substance de pureté inférieure à celle du produit de départ.

Hydrolyse de A

Cette substance est immédiatement hydrolysée à la température ordinaire par H_2O , avec mise en liberté de 2 fonctions acides titrables au méthylorange, par molécule mise en œuvre, sans consommation additionnelle d'alcali à la phénolphthaléine; donc résultat comparable à l'hydrolyse de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique. La réaction est la suivante :



avec intercondensation subséquente probable des molécules de diméthyl-dihydroxysilane pour former des polysilanols¹⁹.

Alcoolyse

Par chauffage à reflux avec l'alcool absolu, la liaison Si-O-P est rompue avec libération d'une fonction acide et formation d'un dialcoxysilane. Lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, après avoir évaporé l'excès d'alcool au vide, on voit apparaître une acidité titrable au méthylorange par unité de poids de A initialement introduit, qui est pratiquement identique à celle que fournit l'hydrolyse directe; de même qu'il n'y a pas apparition d'acidité titrable à la phénolphthaléine.

L'alcoolyse de ce produit est donc semblable à celle d'une substance contenant une seule liaison Si-O-P; elle comporte la fixation du reste RO- exclusivement sur le Si, parce que cet atome, mais non pas le P, peut passer à un degré de coordination supérieur.

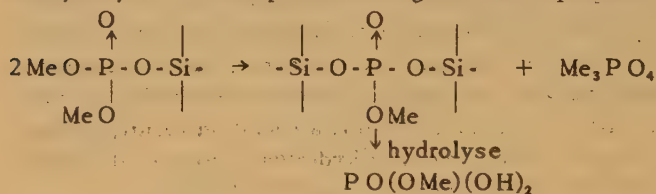
Comportement de A à la chaleur

La décomposition partielle de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique lors de la distillation permet de prévoir que la distillation de A, dans le même vide, entraînera une décomposition semblable, mais plus marquée, à cause de son poids moléculaire plus élevé et par conséquent de sa température de distillation plus élevée.

Lors de la distillation dans le vide, on constate effectivement une décomposition thermique aboutissant à des produits de transformation analogues à ceux observés dans le cas de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-

orthophosphorique. La distillation s'échelonne sur une gamme de température assez étendue. L'acidité titrable au méthylorange de la fraction de tête après hydrolyse, est de 36 % par rapport à l'acidité théorique initiale et s'élève à 65 % pour la fraction de queue. Une acidité appréciable titrable à la phénolphthaléine est décelée dans la première fraction, ce type d'acidité est encore plus considérable pour la deuxième fraction et s'élève à la moitié environ de l'acidité titrable au méthylorange. Ceci montre que la décomposition qui s'est produite durant la distillation est probablement due à la formation d'un phosphate disilylique, par une transformation analogue à celle qui intervient dans le cas de l'ester diméthylphosphorique du triméthylsilanol.

Les distillats possèdent une forte odeur de phosphate de méthyle que nous n'avons pas pu isoler, mais dont la présence est prouvée indirectement par le fait qu'on observe une diminution de l'acidité totale titrable après hydrolyse de l'ester initialement présent; un phosphate neutre, non immédiatement hydrolysable, a donc dû se former et se trouve retenu dans le résidu. Il s'agit d'une réaction d'échange de radicaux alcoyle et triméthylsilyle, en tous points analogue à celle qui a été formulée plus haut:



Ici encore, elle explique également l'apparition d'une certaine acidité faible après hydrolyse, à côté d'une acidité forte. On trouve finalement aussi des dérivés pyro- et polyphosphoriques dans le résidu, résultant d'une décomposition de restes alcoylphosphoriques par action alcoylante de ces derniers.

Remarques concernant ces deux synthèses

La réaction entre mono- et dichloro-alcoxysilane et diméthylphosphate de Na fournit deux produits contenant la liaison Si-O-P, dans un état relativement pur, sans qu'il soit nécessaire de procéder à des purifications ultérieures. Ici, une distillation ne se traduit pas par une purification; au contraire, les produits de décomposition formés pendant la distillation semblent former des mélanges azéotropes avec la substance initiale, de laquelle on ne peut donc pas les séparer par distillation.

Réaction d'un chlorosilane avec un phosphate minéral

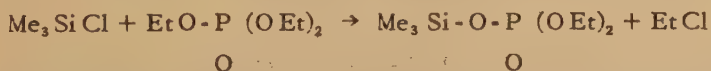
Nous avons étudié cette réaction en ajoutant goutte à goutte, à une suspension de phosphate disodique dans de l'éther sec, du triméthylchlorosilane, à raison de 3 molécules de silane pour 1 molécule de phosphate. Contrairement à ce qui se produit dans le cas de la réaction du diméthylphosphate de Na avec le triméthylchlorosilane, il n'y a pas de dégagement de chaleur, mais par chauffage à reflux, plus de 75 % de la quantité théorique de chlorure de Na se forme (l'acide chlorhydrique formé n'étant pas facilement mesurable), ce qui montre qu'il s'est formé un ester trisilylphosphorique en certaines proportions, car la formation d'un ester disilylphosphorique n'exige que 67 % du triméthylchlorosilane. Par distillation sous vide, on obtient un liquide, en faible quantité, dans lequel l'hydrolyse libère 3 fonctions acides de force décroissante, mais en quantités identiques. Ce liquide correspond à la formule: $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{PO}$; il est souillé d'un peu de substance plus difficilement hydrolysable, formée en cours de distillation.

La faible vitesse de réaction est probablement due à l'insolubilité du phosphate minéral dans la couche organique, ce qui ne permet pas un contact avec le triméthylchlorosilane sur une surface aussi grande que dans le cas d'un phosphate organique.

Par analogie, on doit s'attendre à ce que le phosphate trisodique, qui est encore plus étherophobe que le phosphate disodique, à cause de la présence de 3 ions métalliques par molécule de phosphate, réagisse plus difficilement avec le triméthylchlorosilane. Ceci est effectivement le cas, étant donné que la quantité de chlorure de sodium formé, dans les mêmes conditions que précédemment sauf que l'on remplace le phosphate disodique par la quantité équivalente de phosphate trisodique, n'est que de 18 % de la quantité théorique. Nous n'avons pas pu isoler, dans ce cas, des esters silylphosphoriques.

Réaction d'un chlorosilane avec un ester o-phosphorique neutre

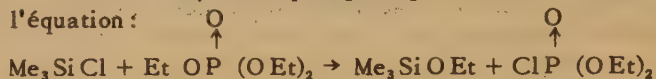
Nous avons étudié cette réaction, en faisant réagir du triméthylchlorosilane sur de l'ester triéthylphosphorique:



Il se dégage du chlorure d'éthyle mais pas quantitativement et la quantité de chlorure d'éthyle dégagée n'augmente pas, même par chauffage

prolongé à reflux. Du triméthylchlorosilane s'échappe malgré une circulation d'eau très froide dans le réfrigérant à reflux, peut-être sous forme d'un azéotrope avec le chlorure d'éthyle.

Il se forme probablement un équilibre pendant la réaction et le chlorure d'éthyle formé a tendance à rester dans le mélange de réaction du fait de sa solubilité dans les autres constituants. En tout cas, des températures élevées sont nécessaires pour effectuer cette réaction, ce qui provoque la décomposition de l'ester silylphosphorique formé. Le mélange de réaction ne contient plus de Cl hydrolysable, ce qui montre que la totalité du triméthylchlorosilane a réagi de la façon décrite précédemment ou bien s'est échappé. Ce fait confirme qu'un échange de l'atome de chlore du triméthylchlorosilane avec un groupe éthoxy du phosphate d'éthyle pour former de l'ester diéthylchlorophosphorique et du triméthyléthoxyxilane suivant l'équation :



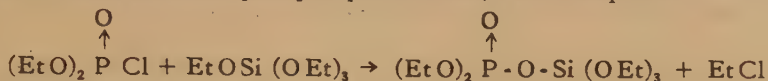
ne s'est pas produit, étant donné que l'atome de chlore de l'ester diéthylchlorophosphorique aurait été libéré, en milieu aqueux, sous forme d'acide chlorhydrique. Dans le mélange de réaction (avant distillation) on trouve après hydrolyse, les 3 fonctions acides de l'acide phosphorique, l'acidité titrable au méthylorange en prédominance. L'acidité totale titrable après hydrolyse, montre la présence d'un dérivé phosphoré neutre, probablement de l'ester triéthylphosphorique n'ayant pas réagi. La distillation du liquide de réaction, sous vide, donne un distillat qui passe à température constante, voisine de la température de distillation du phosphate d'éthyle, et ne laisse pratiquement pas de résidu. Ce distillat possède une acidité titrable, après hydrolyse, inférieure à celle du liquide de réaction, ce qui montre qu'il s'est formé durant la distillation davantage de substance neutre, probablement du phosphate d'éthyle. Par redistillation, on obtient un produit qui passe à la même température mais qui contient encore moins de fonctions acides hydrolysables. Il reste un faible résidu, contenant une plus forte acidité par rapport au poids, titrable après hydrolyse, que le liquide initial. L'acidité totale obtenue par hydrolyse du distillat et du résidu est inférieure à celle du distillat initial, ce qui indique une régénération partielle de phosphate d'éthyle à partir de l'ester triméthylsilyl-diéthylphosphorique formé d'abord.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir un produit pur.

Réaction entre l'ester diéthylchlorophosphorique et l'orthosilicate d'éthyle

Lorsqu'on mélange du chlorophosphonate d'éthyle avec du silicate

d'éthyle, il n'y a pas de dégagement de chaleur ou de gaz. Lorsqu'on chauffe le mélange à reflux, il y a condensation avec élimination de chlorure d'éthyle de façon presque quantitative, selon l'équation :

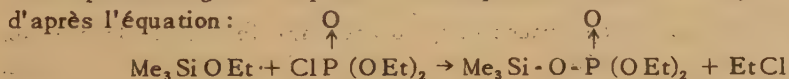


L'étude de cette réaction montre qu'un seul groupe éthyle par molécule de silicate d'éthyle réagit lorsque ce dernier est en léger excès; ce qui n'est pas comparable à la réaction du triméthylchlorosilane avec du phosphate d'éthyle, où les trois groupes éthyle de l'ester phosphorique peuvent réagir avec élimination de chlorure d'éthyle.

Par distillation sous vide du mélange de réaction, on obtient des fractions dont les résultats des analyses (Si et acidité titrable après hydrolyse) correspondent approximativement à l'ester triéthoxysilyl-diéthyl-orthophosphorique. Ces résultats sont cependant légèrement inférieurs à ceux calculés théoriquement, et après hydrolyse on obtient une légère acidité titrable à la phénolphthaléine, ce qui indique la présence d'impuretés, due probablement à une faible décomposition durant la distillation. Par distillation, sous pression atmosphérique, l'ester est complètement décomposé.

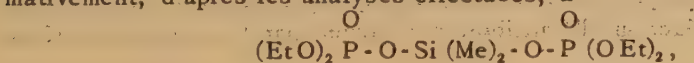
Réaction entre le triméthyléthoxysilane et le chlorophosphonate d'éthyle

Contrairement à la réaction précédente, ces deux composés réagissent difficilement même par chauffage à reflux et il se forme uniquement un faible pourcentage de la quantité théorique de chlorure d'éthyle calculée d'après l'équation :

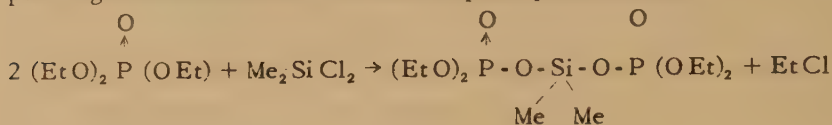


Réaction entre le diméthylchlorosilane et le phosphate d'éthyle

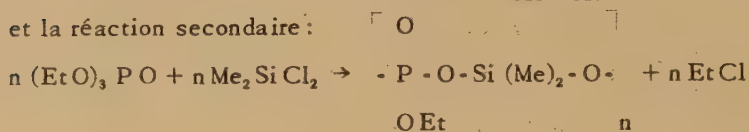
Par chauffage à reflux du diméthylchlorosilane avec du phosphate d'éthyle, il se forme une quantité de chlorure d'éthyle correspondant approximativement à la totalité du chlore initialement introduit. Mais le bilan de la réaction montre que moins de 2 molécules de phosphate d'éthyle ont réagi avec une molécule de diméthylchlorosilane. Par distillation sous vide poussé le mélange de réaction on obtient une fraction liquide qui passe à température à peu près constante et qui correspond approximativement, d'après les analyses effectuées, à



malgré la présence probable de produits de décomposition car par redistillation on n'obtient pas le poids original introduit, mais des fractions plus légères et un résidu. La réaction principale est la suivante :

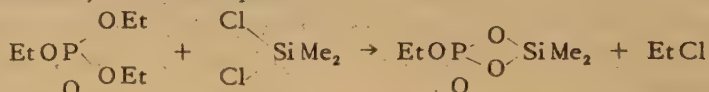


et la réaction secondaire :



S'il s'était formé un produit correspondant à la formule :

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtO} \text{P} \text{O} \text{SiMe}_2 \end{array}$ par réaction d'une molécule de phosphate d'éthyle avec une molécule de diméthylchlorosilane avec élimination de 2 molécules de chlorure d'éthyle selon l'équation :



ce corps serait passé dans les fractions de tête, ce que nous n'avons pas constaté. De plus, le résidu appréciable de la distillation est de nature plastique; par hydrolyse, il donne une acidité titrable à la phénolphthaleïne presque équivalente à celle titrable au méthylorange et aussi une acidité titrable au nitrate d'argent. Ceci montre qu'il s'est formé probablement de longues chaînes (droites et même ramifiées) dans le résidu, en accord avec l'équation formulée plus haut.

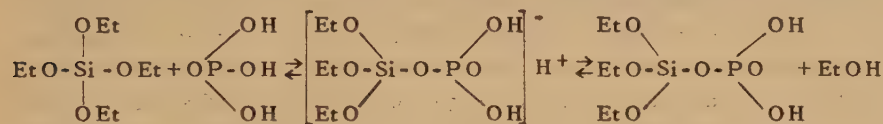
Ceci nous montre également que, comme dans le cas de la réaction entre le phosphate d'éthyle et le triméthylchlorosilane, les groupes éthyliques du phosphate d'éthyle sont éliminés successivement sous forme de chlorure d'éthyle,

Réaction entre l'acide orthophosphorique et l'o-silicate d'éthyle

Lorsqu'on introduit goutte à goutte du silicate d'éthyle sur de l'acide phosphorique fraîchement fondu, il se produit une réaction exothermique avec formation de polymères de condensation, par élimination d'alcool. Ainsi que l'on peut s'attendre des conclusions tirées de la réaction entre l'acide phosphorique et le triméthyléthoxysilane, nous sommes en présence d'une réaction d'équilibre, compliquée par la nature quadrifon-

tionnelle du silicate d'éthyle; car non seulement les trois fonctions acides de l'acide phosphorique sont susceptibles d'estérification, mais les quatre groupes éthoxy du silicate d'éthyle peuvent réagir. Ainsi, dans le produit de réaction, on trouve des polymères de poids moléculaires variables. Les polymères inférieurs peuvent être extraits à l'éther (après élimination de l'alcool formé par distillation) laissant comme résidu insoluble dans tous les solvants organiques essayés, une poudre blanche soluble dans la soude caustique avec hydrolyse. Les substances extraites par l'éther, après distillation de l'éther peuvent encore se condenser avec élimination d'alcool, pour donner davantage de poudre blanche insoluble dans l'éther, ayant des propriétés analogues à la précédente, mais de composition différente. Les produits extraits à l'éther, continuent à se condenser comme précédemment, et donnent à nouveau une poudre blanche insoluble dans l'éther, mais de composition toujours différente. Chauffées, toutes ces poudres blanches dégagent de l'éthylène dès 170°C environ.

Le mécanisme de cette réaction est à nouveau, probablement, la fixation de l'ion phosphate sur l'atome de Si, formant un acide tétra-éthoxysilanephosphorique hypothétique, comme produit intermédiaire instable.

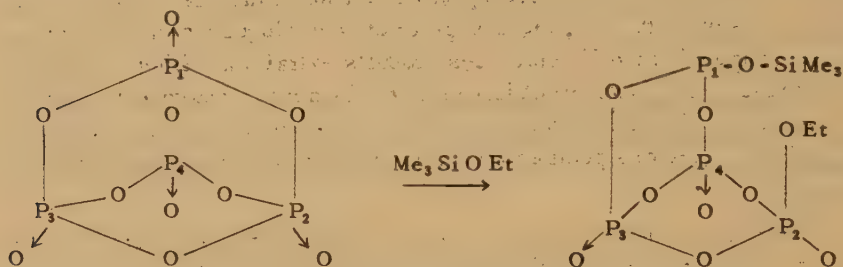


Comme les radicaux phosphate et éthoxy sont placés de la même façon par rapport à l'atome de Si, la probabilité d'élimination d'acide phosphorique ou d'alcool éthylique est sensiblement la même, et un équilibre s'établit. Celui-ci ne peut être déplacé vers la droite que lorsqu'on élimine l'alcool éthylique du milieu où se fait la réaction. La condensation se poursuit, soit par fixation d'une molécule d'acide triéthylsilylphosphorique, grâce à ses groupements acides libres, sur un autre atome de Si (contenu dans une molécule de silicate d'éthyle ou bien dans une molécule ayant déjà réagi), ou bien par l'attaque d'une fonction acide (phosphorique) libre sur l'atome de Si de la même molécule, conduisant ainsi à de nombreux composés de poids moléculaires élevés dont la structure peut être linéaire, ramifiée ou cyclique.

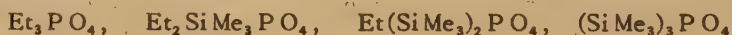
Réaction du triméthyléthoxysilane avec le pentoxyde de phosphore

Lorsqu'on chauffe à reflux un excès de triméthyléthoxysilane avec du pentoxyde de phosphore, ce dernier se dissout presque complètement. Ce phénomène est accompagné d'une élévation sensible du point d'ébullition

du liquide, et d'une perte considérable d'acidité titrable après hydrolyse par rapport à la quantité théorique due au pentoxyde de P initialement présent. La réaction peut être considérée comme une fixation du triméthyléthoxysilane sur des liaisons P-O-P, avec formation de groupes P-O-Si d'une part qui donnent une fonction acide par hydrolyse à froid, et d'autre part de liaisons ester éthylphosphoriques qui n'en donnent pas et qui sont, par conséquent, responsables de la perte d'acidité titrable, constatée après hydrolyse, des acidités de H_3PO_4 . Le premier stade de la réaction est donc :



Si nous numérotions les atomes de P comme indiqué dans le schéma, il est clair que la fixation d'une nouvelle molécule de Me_3SiOEt sur la liaison P_2-O-P_3 peut se faire soit par fixation d'un groupe triméthylsilyl ou bien d'un groupe éthoxy sur l'atome P_2 . La rupture de la liaison P_4-O-P_2 présenterait les mêmes alternatives et l'on pourrait s'attendre à ce que toutes les substances suivantes, fussent retrouvées finalement dans le mélange de réaction :



et que l'hydrolyse de ce mélange libérât des fonctions acides de l'acide phosphorique des 3 catégories, la première étant présente en plus grande quantité que la seconde et la seconde en plus grande quantité que la troisième.

Ceci est effectivement le cas, mais même par chauffage prolongé avec un excès de Me_3SiOEt , les valeurs obtenues pour la première fonction acide de l'ester phosphorique et pour la liaison pyrophosphorique, demeurent sensiblement les mêmes. Ceci peut être attribué soit à un empêchement stérique dû aux radicaux Me_3SiO déjà présents dans la molécule et qui empêchent toute réaction ultérieure sur la liaison pyrophosphorique adjacente, ou bien par la reconstitution de restes pyrophosphates résultant de la condensation de 2 radicaux $Me_3Si-O-PO$ avec élimination d'hexaméthylidisiloxane, etc.

Si on effectue la réaction en présence d'une base tertiaire (triéthylamine) afin d'éliminer toute fonction acide causée par l'action de traces d'humidité sur le pentoxyde de phosphore, la réaction se ralentit considérablement, ce qui montre que de telles fonctions acides accélèrent cette réaction.

Réaction du silicate d'éthyle avec le pentoxyde de phosphore

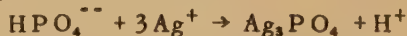
Le pentoxyde de phosphore se dissout dans un excès de silicate d'éthyle de la même façon que dans le cas du triméthyléthoxysilane, le produit obtenu libère par hydrolyse des fonctions acides de l'acide phosphorique des 3 catégories, comme dans le cas précédent. Toutefois, ici il ne reste presque pas de liaisons pyrophosphoriques et les trois valeurs des 3 sortes de fonctions acides de l'acide orthophosphorique sont ici beaucoup plus proches les unes des autres que dans le cas de la réaction de P_4O_{10} avec Me_3SiOEt . Il se forme, peut-être, des composés possédant la liaison $OP-O-Si-O-PO$, si l'on se base sur le fait que la perte de l'acidité titrable après hydrolyse du mélange de réaction, est ici beaucoup plus faible que dans le cas de la réaction précédente.

PARTIE EXPERIMENTALE

Procédé analytique de dosage des trois fonctions acides de H_3PO_4

La première fonction acide de l'acide orthophosphorique est directement titrable au méthylorange comme indicateur; la fin du titrage est atteinte lorsque le méthylorange a complètement viré au jaune. La deuxième fonction acide est titrable à la phénolphthaléine ou à la thymolphthaléine. La troisième fonction acide peut être alors titrée par l'une des deux méthodes suivantes:

a) On ajoute à la solution neutre à la thymolphthaléine, un excès de nitrate d'Ag. Le phosphate d'argent précipite avec mise en liberté correspondante d'ions H^+ :



L'acide libéré est titré au rouge de chlorophénol¹.

b) On ajoute à la solution neutre à la phénolphthaléine, un excès de chlorure de Ca. Le phosphate tricalcique précipite en mettant en liberté un équivalent d'acide chlorhydrique, que l'on dose en neutralisant à la phénolphthaléine déjà présente.

Pour déterminer les fonctions polyphosphates, la solution qui a été neutralisée à la phénolphthaléine en présence d'un excès de chlorure de Ca^2 , est chauffée à ébullition sur bain-marie, l'ion Ca^{++} catalysant l'hydrolyse des liaisons $-PO-P-$ en milieu faiblement alcalin. On ajoute à la solution bouillante lentement de l'alcali, jusqu'à ce que la coloration rouge de la phénolphthaléine persiste, après 10 minutes d'ébullition, après la dernière adjonction d'alcali³. (Interprétation des résultats: H_3PO_4 donnant lieu à la fixation d'un quatrième équivalent, ce que l'on peut doser par réacidification et reneutralisation).

Nous désignerons ces acidités respectivement par :

1) Me 2) Ph ou Th 3) Ag ou Ca Pyro par «Ca chaud».

Vu leur polymérisation rapide et leur faible acidité, la présence de silanols ne gêne pas ces titrages.

Préparation du diméthylphosphate de Na anhydre

On introduit, dans un ballon à 3 cols de 2 litres de capacité, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, 2,28 molécules d'ester triméthylphosphorique. Le réfrigérant à reflux porte à sa partie supérieure un tube à silicagel pour éviter l'entrée d'humidité. Par l'ampoule à robinet, on introduit petit à petit 2,21 molécules de soude caustique contenue dans 860 ml de méthanol, sous agitation constante. Il se produit un léger échauffement. On chauffe à reflux pendant une heure et laisse refroidir. On enlève alors l'ampoule à robinet et relie à une pompe à vide pour distiller le méthanol. Lorsque la moitié de celui-ci a passé, le liquide contenu dans le ballon devient visqueux. Par adjonction d'un volume égal d'éther sec, il se forme un précipité blanc, qui par filtration devient floconneux. Par concentration de la liqueur-mère et adjonction d'éther sec, rien ne précipite. On recristallise le produit en dissolvant les flocons blancs dans du méthanol bouillant et en ajoutant de l'éther sec. Le précipité formé est filtré et séché dans un vide de 10^{-2} mm. Rendement : 1,15 mol. de $\text{Na Me}_2\text{P O}_4$, soit 52 % de la quantité théorique.

Préparation de l'ester triméthylsilyl-diméthylorthophosphorique

On utilise le même appareillage que pour la préparation du diméthylphosphate de Na. On ajoute petit à petit, par l'ampoule à robinet, 0,761 mol de triméthylsilane, à une suspension de 0,849 mol de diméthylphosphate de Na dans 250 ml d'éther sec, sous agitation vigoureuse. Il se produit un échauffement, de même qu'il y a changement d'apparence des particules en suspension, qui passent de l'état floconneux à l'état de fines particules. Après adjonction complète du triméthylchlorosilane, on continue l'agitation pendant 20 minutes. On centrifuge et filtre encore le liquide afin de le séparer complètement de toute matière solide. On introduit ce liquide dans un ballon à 2 cols, de 500 ml, muni d'un tube capillaire qui plonge jusqu'au fond du ballon et d'un réfrigérant à air relié à une pompe à vide donnant 10^{-3} mm. Sous vide poussé, on fait barboter

dans le liquide de l'air séché par passage à travers un tube de silicagel, afin d'éliminer toute trace d'éther. On continue cette opération pendant 7 heures. Le liquide résiduaire est l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique et le rendement est de 0,666 ml, soit 88 % du rendement théorique.

Les résidus solides isolés pendant ces opérations, pèsent 53,5 g et contiennent 76,3% de chlorure de sodium. Théoriquement, 0,849 mol de NaMe_2PO_4 , donnent 0,761 mol de NaCl soit 44,5 g, l'excès de NaMe_2PO_4 est de $0,849 - 0,761 = 0,088$ mol soit 13,0 g, donc au total 57,5 g de résidu solide. Ces 57,5 g contiennent par conséquent 77,3% de chlorure de Na.

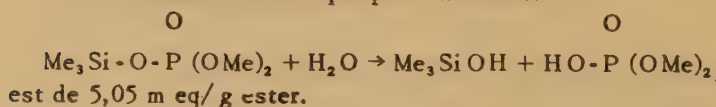
Ces chiffres sont donc en bon accord avec un rendement théorique, un peu de résidu solide étant perdu pendant les manipulations.

Hydrolyse de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique

On pèse 3,5225 g d'ester dans une fiole conique et ajoute 50 ml d'eau froide. On titre avec NaOH 0,5 n. La consommation au méthylorange est de 37,7 ml; elle n'est pas augmentée après chauffage à reflux pendant 30 minutes. Une goutte supplémentaire d'alcali est déjà suffisante pour faire virer la phénolphthaléine.

La consommation au méthylorange est de: $\frac{35,7}{2 \times 3,5225} = 5,06 \text{ m éq/g ester}$

La consommation théorique pour la réaction:



Ainsi l'hydrolyse est totale à froid.

Alcoololyse de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique

2,864 g d'ester sont chauffés à reflux pendant 14 heures avec 50 ml de méthanol. L'excès d'alcool est chassé au vide, à 40°. On ajoute 200 ml d'eau et titre avec NaOH 0,5 n.

Consommations: $\text{Me} = 29,0$ ml soit 5,06 m eq/g ester, consommation
 $\text{Ph} = 0$ identique que pour le cas de l'hydrolyse.

Ainsi la réaction : $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{OMe})_2 + \text{MeOH} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiOH} +$

$\text{MeOP}(\text{OMe})_2$ ne s'est pas produite, car elle aurait entraîné une diminution d'acidité après hydrolyse étant donné que

$\text{MeOP}(\text{OMe})_2$ est neutre.

Isolement de Me_3SiOMe

0,112 mol d'ester sont chauffées à reflux, pendant 20 heures, avec 2,12 mol de méthanol. Le mélange de réaction est ensuite fractionné à l'aide d'une colonne Widmer de 20 cm. On prélève de temps en temps des échantillons du distillat pour voir s'ils sont miscibles à l'eau. La solubilité du distillat dans l'eau augmente au fur et à mesure de la distillation et dès qu'il n'apparaît plus de séparation (miscibilité) on arrête la distillation. La fraction qui passe entre 47° et 60°, est agitée avec 50 ml d'une solution saturée de CaCl_2 , dans une ampoule à décanter, afin d'éliminer l'excès de méthanol. La couche supérieure est traitée encore 5 fois de la même façon et est finalement séchée sur du chlorure de Ca anhydre pendant 14 heures et filtrée. On obtient ainsi 1,8366 g d'un liquide ayant les caractéristiques suivantes :

P. E. 57-59°, Indice de réfraction $n_D = 1,3682$.

Pour $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ la littérature donne : P. E. 57,2° et $n_D = 1,3672^4$.

Le rendement théorique est de 0,112 mol soit 11,65 g. Le rendement pratique est donc de 15,8 %.

$\uparrow$
Alcoolyse de $\text{Me}_3\text{SiOP}(\text{OMe})_2$ et examen des produits de réaction non volatils

20,2707 g de l'ester (102,2 millimoles) et 10,2813 g de méthanol (334 mmoles) sont chauffés à reflux pendant 19 heures. On distille ensuite le mélange de la réaction afin d'isoler les constituants non volatils. Une faible distillation commence entre 45-49°, puis la température se maintient constante pendant quelque temps à 49° et dès qu'elle continue à monter, on arrête la distillation.

Poids du distillat = 13,4577 g

Poids du résidu = 15,7194 g

Perte de produits volatils = $20,2707 + 10,2813 - 13,4577 - 15,7194 =$
(dans réfrigérant, etc.) 1,3149 g.

Le résidu est ensuite soumis à un vide poussé afin d'éliminer tout produit volatil encore présent et on constate une perte de poids de 1,4420 g. Ainsi la quantité totale de produits volatils contenue dans le mélange de réaction est de : $13,4577 + 1,4420 + 1,3149 = 16,2146$ g.

Poids total des produits non volatils : $15,7194 - 1,4220 = 14,2974$ g.

On prélève 1,8673 g du mélange non volatil, ajoute un excès de H_2O et titre par de la soude n. On note les consommations suivantes :

Me = 13,45 ml soit 7,21 eq/g du mélange

Ph = 0 ml

Calcul du pourcentage d'alcoolyse : soit x le nombre de mmoles de méthanol ayant réagi avec les 102,2 mmoles d'ester. D'après l'équation :



il se forme :

x mmoles de Me_3SiOMe soit 0,104 x g

x mmoles de $\text{HO}-\text{P}(\text{OMe})_2$ soit 0,126 x g

la quantité de méthanol qui n'a pas réagi = quantité initiale introduite - 0,032 g = $10,2813 - 0,032 x$ g.

La quantité de produits volatils déterminée par pesée est de 16,2146 g ; d'où : $10,2813 + 0,072 x = 16,2146$ et $x = \frac{16,2146 - 10,2813}{0,072} = 82,4$

Ainsi, 82,4 mmoles de MeOH ont réagi. Pour une alcoolyse totale, 102,2 mmoles de MeOH auraient réagi, par conséquent nous obtenons une alcoolyse de : $\frac{82,4 \times 100}{102,2} = 80,6\%$.

La quantité d'acide libérée, titrable au méthylorange, après hydrolyse, reste inchangée après la réaction, car pour chaque molécule d'ester décomposé, un équivalent d'acide est libéré. De plus, il n'y a pas formation d'acidité titrable à la phénolphthaléine.

Si dans l'équation d'alcoolyse, y = nombre de molécules de MeOH ayant réagi avec 1 molécule d'ester pour former y molécules d'acide, il restera $(1-y)$ molécules d'ester non transformé ;

le poids équivalent apparent du mélange sera : $198(1-y) + 126 y$

le poids équivalent obtenu par titration est : $1000/7,21 = 138,9$ g

En égalant ces termes : $198(1-y) + 126 y = 138,9$, on trouve que $72 y = 59,1$ et $y = 0,82$

Ainsi par titrage nous trouvons une alcoolyse de 82 %; le calcul à partir du poids des produits volatils nous donne 80,6 %.

Le reste du résidu non volatil de la première opération d'alcoolyse est ensuite chauffé à reflux pendant 4 heures avec 100 ml de MeOH. Les produits volatils sont ensuite éliminés dans un vide poussé. On hydrolyse 2,9027 g du liquide résiduaire par de l'eau froide et titre par de la soude n. On obtient: $\text{Me} = 21,3$ cc soit 7,34 m eq/g de liquide.

$\text{Ph} = 0$ ce qui correspond à une alcoolyse de 84 %.

L'augmentation d'acidité par unité de poids montre que la réaction s'est déplacée vers la droite, confirmant que c'est une réaction d'équilibre.

Estérification de l'acide o-phosphorique par la fonction siloxane

On ajoute à 0,309 moles de Me_3SiOEt , 0,0932 moles de H_3PO_4 anhydre. L'acide s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure dans un appareil fermé. On distille le mélange de la réaction au bain d'huile. Une fraction passe à 66° ¹⁵ et la température s'élève ensuite graduellement à 70° ; entre temps le bain d'huile atteint la température de 240° . Poids du distillat: 23,8785 g. Le résidu, ayant été soumis à cette température élevée, n'a pas été examiné dans le cas présent (mais voir plus loin). Pour doser l'alcool dans le distillat, on extrait ce dernier à trois reprises, dans une ampoule à robinet, avec 100 ml d'une solution saturée de CaCl_2 , qui fixe l'alcool formé, et on distille les fractions aqueuses réunies afin de séparer l'alcool du chlorure de Ca. On détermine ensuite la quantité d'alcool contenue dans le distillat, soit 0,126 moles¹⁴.

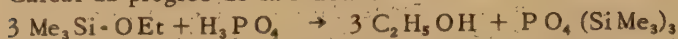
L'estérification de chacune des trois fonctions acides de l'acide phosphorique s'accompagne de la libération de 0,0932 moles d'alcool. Ainsi, dans ce cas, une première fonction acide a été estérifiée complètement et une deuxième à raison de 33,5 %.

Même réaction de H_3PO_4 avec Me_3SiOEt et examen des produits de réaction non volatils

0,130 moles de H_3PO_4 sont chauffées à reflux pendant une heure avec 0,393 moles de Me_3SiOEt . Le liquide est ensuite transféré dans un ballon à deux cols, on lave le premier ballon avec de l'éther sec qu'on ajoute à ce liquide. On fixe sur le premier col un capillaire allant jusqu'au fond du liquide et on applique un vide poussé à travers le deuxième col.

Toutes les matières volatiles sont éliminées par le lent courant d'air (séché par passage dans un tube de silicagel) au bout de trois heures. Le liquide résiduaire A pèse 27,3491 g.

Calcul du progrès de la réaction



d'après le poids équivalent du produit débarassé des corps volatiles, et hydrolysé, poids équivalent déterminé par titrage acidimétrique.

Si nous avons une transformation partielle, H_3PO_4 aura subi un remplacement de n (au maximum 3) H par n restes Me_3Si ; le « poids moléculaire » du mélange sera donc exprimé par la somme des poids suivants :

$$\text{PO}_4 + (3-n) \text{H} + n \text{Me}_3\text{Si} = 95 + 3-n + 73,1 n = 98 + 72,1 n$$

1 g de produit consommera donc au titrage ($\text{Me} = \text{Th} = \text{Ag}$), en cm^3

$$\text{NaOH} n : \frac{1000}{98 + 72,1 n} = p \text{ cm}^3, \text{ de sorte que}$$

$$n = \frac{1000 - 98 p}{72,1 p} = \frac{1000}{72,1 p} - \frac{98}{72,1} = \frac{13,87}{p} - 1,36$$

On hydrolyse 1,2880 g de A par un excès d'eau froide et titre par NaOH 0,5 n. On obtient :

$$\text{Me} = 11,5 \text{ cm}^3 (\text{Ph} = 11,5 \text{ cm}^3) \text{ donc } p = 4,46$$

D'où : $n = 13,87/4,46 - 1,36 = 3,12 - 1,36 = 1,76$ ce qui correspond à une estérification de 100 % pour une première acidité et de 76 % pour une deuxième acidité.

On chauffe à nouveau à reflux, pendant 3 heures et demie 15,025 g du liquide A avec 45,0997 g de $\text{Me}_3\text{Si O Et}$. On procède comme précédemment et il reste 9,941 g d'un liquide non volatil B, dont une partie soumise à l'hydrolyse donne $p = 3,9$, d'où : $n = 13,87/3,9 - 1,36 = 3,56 - 1,36 = 2,20$.

On chauffe à reflux 4,9084 g de liquide B avec 32,5406 g de $\text{Me}_3\text{Si O Et}$, pendant 14 heures. Après élimination des produits volatils, il reste un liquide non volatil C qui par hydrolyse nous donne $p = 3,47$ et $n = 13,87/3,47 - 1,36 = 4,00 - 1,36 = 2,64$, chiffre qui est déjà assez voisin du maximum théorique de 3.

Ceci nous montre que par ce procédé, on peut estérifier les trois fonctions acides de l'acide phosphorique et dans le cas du liquide C nous avons une estérification de 100 % pour deux acidités et de 64 % pour la troisième.

Préparation du triméthyléthoxysilane pur

On dissout 38,9 g de Na (1,69 moles) dans 650 ml d'alcool absolu, et on verse cette solution dans un ballon à 3 cols de 1 litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet. On introduit, goutte à goutte, 162,951 g (1,50 moles) de Me_3SiCl et agit constamment. Il se produit un échauffement et il se forme immédiatement un précipité. Le mélange est ensuite distillé du même ballon, toujours sous agitation, et on prélève de temps en temps un échantillon du distillat pour contrôler sa miscibilité à l'eau. Le distillat devient miscible à l'eau lorsque la température atteint 72° (le bain d'huile est alors à 81°) et on arrête alors la distillation. On secoue le distillat dans une ampoule à décanter, successivement avec 5 portions de 100 ml d'une solution de chlorure de Ca saturée afin d'éliminer l'alcool. Le résidu est encore agité pendant 2 heures avec 250 g de chlorure de Ca fondu en poudre et filtré. Le liquide obtenu est encore abandonné pendant 14 heures sur une nouvelle quantité de 250 g de chlorure de Ca, filtré et le filtrat est distillé. La fraction qui passe entre $73-76^\circ$ est pure et pèse 70 g (0,59 moles). Le rendement est donc de : $\frac{0,59}{1,50} \times 100 = 39,3\%$.

Distillation de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-o-phosphorique

On distille 27,052 g d'ester à travers une colonne de 8 cm remplie d'anneaux en verre, en chauffant au bain-d'huile, sous un vide de 10^{-2} cm donné par une pompe à huile.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction	Température distillation	Température bain d'huile	Poids g	Remarques
1	46-56°	80-100°	0,740	Légère distillation continue
2	56-60°	100-140°	20,51	Distillation plus rapide et distincte à 60°
Résidu			5,163	Liquide visqueux

Fraction 1 :

On hydrolyse 0,7402 g par H_2O et titre par NaOH 0,5 n.

On obtient : $\text{Me} = 7,25 \text{ cm}^3$ soit 4,9 m eq/g liquide. $\text{Ph} = 0$.

Fraction 2 :

On hydrolyse 2,3076 g par H_2O et titre par NaOH 0,5 n.

On obtient : $\text{Me} = 23,2 \text{ cm}^3$ soit 5,01 m eq/g liquide. $\text{Ph} = 0$.

Résidu :

On hydrolyse 1,5830 g par H_2O et titre par $NaOH$ 0,5 n.

On obtient: $Me = 17,3 \text{ cm}^3$ soit 5,47 m eq/g résidu

$Ph = 0$

$Ca = 0$

$Ca \text{ chaud} = 3,01 \text{ cm}^3$ soit 0,19 m eq/g résidu

L'ester initial, avant distillation, consomme après hydrolyse 5,06 m eq/g; la quantité théorique étant de 5,05 m eq. Ainsi, l'acidité du distillat diminue alors que celle du résidu augmente et une liaison pyrophosphorique apparaît.

On redistille 18,02 g de la fraction 2, dans le même appareillage que précédemment et isole les fractions suivantes :

Fraction	Température distillation	Température bain d'huile	Poids g	Remarques
2 A	50-56°	80-100°	1,892	distillation lente
2 B	56-66°	100-140°	15,635	distillation rapide
Résidu			0,054	

Fraction 2 A :

On hydrolyse 1,6488 g dans H_2O et titre par $NaOH$ 0,5 n.

On obtient: $Me = 16,5 \text{ cm}^3$ soit 5,00 m eq/g. $Ph = 0$.

Fraction 2 B :

On hydrolyse 1,0320 g dans H_2O et titre par $NaOH$ 0,5 n.

On obtient: $Me = 10,3 \text{ cm}^3$ soit 4,99 m eq/g. $Ph = 0$.

Résidu 2 C :

en quantité trop faible pour être examiné convenablement.

Ces résultats nous montrent qu'il y a diminution de l'acidité obtenue par hydrolyse, par redistillation du distillat initial.

Dans un ballon à 2 cols plongé dans un bain-marie à 30°, la fraction 2 B est soumise à un courant très lent d'air sec dans un vide poussé, pendant deux heures, afin d'éliminer les produits volatils formés durant la distillation. On hydrolyse ensuite 2,1108 g du liquide résiduaire dans H_2O , et titre par $NaOH$ 0,5 n. On obtient :

$Me = 21,30 \text{ cm}^3$ soit 5,05 m eq/g, ce qui est identique à la consommation théorique de l'ester.

L'indice de réfraction du liquide à 20° est de $D_{20}^n = 1,4070$.

Effet du chauffage de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-o-phosphorique sous pression atmosphérique

On relie un ballon, immergé dans un bain d'huile réglé thermostatiquement, à l'aide d'un tube en verre à un tube en U droit, relié à son tour à un tube à silicagel afin d'éviter l'entrée d'humidité. Le tube en U plonge dans un bain d'eau froide.

On introduit 7,4779 g de l'ester dans le ballon et maintient la température du bain d'huile à 145° pendant 14 heures. Le poids du contenu du ballon diminue de 0,1371 g, soit 1,84%. Le poids du distillat dans le tube en U et dans le tube de raccord est de 0,1169 g. On lave soigneusement ces 2 tubes avec de l'eau qu'on recueille et titre par de la soude 0,1 n. On obtient:

$$\text{Me} = 0,65 \text{ cm}^3 \text{ soit } 0,506 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ph} = 0,65 \text{ cm}^3 \text{ soit } 0,506 \text{ m eq/g}$$

Dans le liquide principal, il se forme pendant la réaction une petite quantité d'un corps solide, qu'on filtre. Son poids n'a pas pu être déterminé avec exactitude, mais il est de l'ordre de 20 mg.

On hydrolyse 1,7116 g du filtrat par H_2O et titre par Na OH 0,5 n. On obtient:

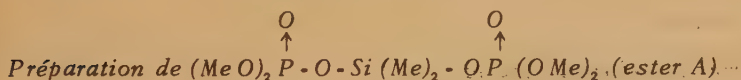
$$\text{Me} = 13,75 \text{ cm}^3 \text{ soit } 4,01 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ph} = 4,65 \text{ cm}^3 \text{ soit } 1,375 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ca} = 0$$

$$\text{Ca}_{\text{chaud}} = 28,7 \text{ cm}^3 \text{ Na OH } 0,1 \text{ n soit } 1,69 \text{ m eq/g}$$

Ceci nous montre l'apparition d'une seconde acidité, après hydrolyse, ainsi que de liaisons pyrophosphoriques.



On utilise le même appareillage que pour la préparation de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-orthophosphorique.

0,1895 moles de $\text{Na Me}_2 \text{P O}_4$ sont maintenues en suspension dans 100 ml d'éther sous une agitation violente, et on introduit goutte à goutte, pendant une période de 30 minutes, 0,08921 moles de $\text{Me}_2 \text{Si Cl}_2$. On continue l'agitation pendant 30 minutes; le mélange est ensuite chauffé à reflux, au bain-marie à 40°, pendant 30 autres minutes. Le mélange obtenu est ensuite centrifugé, le résidu lavé avec de l'éther sec qu'on ajoute au liquide de centrifugation et filtre à nouveau afin d'éliminer toute particule solide. Le résidu solide pèse 10,98 g. On le dissout dans de l'eau

et porte la solution à 250 cm³. On dose le chlore sur 5 ml, en le précipitant avec AgNO₃ sous forme de chlorure d'Ag. Le précipité pèse 0,4883 g, soit:

$$0,4883 \times \frac{35,5}{143,4} \times \frac{250}{5 \times 10,981} = 0,55 \text{ g Cl}^-/\text{g résidu.}$$

Théoriquement, il doit se former $2 \times 89,2$ m moles de NaCl, soit 10,45 g. Il reste $(189,5 - 2 \times 89,2)$ m moles de NaMe₂PO₃ n'ayant pas réagi, soit 1,64 g. Ainsi le poids total du résidu serait de 12,09 g, alors que nous trouvons 10,98 g. En supposant que les deux constituants sont en même proportion dans la partie perdue et dans la partie isolée, on aurait ainsi par g de résidu solide la quantité de chlore suivante: $2 \times 89,2$ mmoles de Cl⁻ soit 6,36 g de chlore pour 12,09 g de résidu, donc: $6,36/12,09 = 0,524 \text{ g Cl}^-/\text{g résidu}$. Nous avons trouvé 0,55 g. Ce qui nous prouve que la réaction est presque quantitative.

On chasse alors l'éther de la solution obtenue de la même façon que pour la préparation de l'ester triméthylsilyl-diméthyl-o-phosphorique. On obtient 27,355 g d'ester A. La quantité théorique à obtenir étant de 0,08921 moles soit 28,4 g, le rendement est donc de 96,2 %.

Hydrolyse de l'ester A

2,8219 g de l'ester sont hydrolysés dans un excès d'eau froide et on titre par de la soude n. On obtient:

$$\text{Me} = 17,9 \text{ cm}^3 \text{ soit } 6,32 \text{ m eq/g ester}$$

$$\text{Ph} = 0$$

La consommation théorique est de :

$$\text{Me} = 6,29 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ soit } 6,29 \text{ m eq/g ester}$$

$$\text{Ph} = 0$$

($2 \times 1000/3,18$ étant donné que chaque molécule libère 2 m eq d'acide titrable au méthylorange.)

Les chiffres se correspondent donc à 0,42 % près. Si on chauffe à ébullition avec de l'eau, on n'obtient pas de consommation d'alcali supplémentaire.

Nous avons préparé une deuxième fraction de 63 g de l'ester A de la même façon que décrite et l'hydrolyse de cet ester nous donne des résultats identiques.

Alcoolyse de l'ester A

3,241 g de l'ester sont chauffés à reflux avec 50 ml d'alcool absolu pendant 14 heures dans un appareil scellé. L'excès d'alcool est éliminé sous pression réduite. On ajoute de l'eau au résidu et titre par NaOH n. On obtient :

$$\text{Me} = 20,4 \text{ cm}^3 \text{ soit } 6,3 \text{ m eq/g ester A}$$

$$\text{Ph} = 0$$

L'hydrolyse de l'ester A nous a donné : 6,32 m eq/g ester A.

Distillation de l'ester A

On distille 31,4597 g de l'ester, sous une pression de 10^{-3} cm, à travers une colonne de 8 cm remplie d'anneaux en verre, en chauffant au bain d'huile. On prélève les fractions suivantes :

Fraction	Température distillation	Température bain d'huile	Poids g	Remarques
1	96-165°	200-220°	17,39	distillation lente, continue
2	165° (const)	220-240°	2,681	
Résidu			11,338	liquide visqueux

Fraction 1 :

On hydrolyse 1,9550 g par H_2O et titre par NaOH n.

On obtient : $\text{Me} = 4,4 \text{ cm}^3$ soit 2,25 m eq/g liquide

$\text{Ph} = 1,1 \text{ cm}^3$ soit 0,562 m eq/g liquide

$\text{Ag} = 0$

Le reste de cette fraction est soumis à un lent courant d'air sec dans un vide de 10^{-3} cm, afin d'éliminer toute substance volatile. On hydrolyse ensuite 2,487 g du liquide résiduaire et titre par NaOH n.

On obtient : $\text{Me} = 6,6 \text{ cm}^3$ soit 2,43 m eq/g liquide

$\text{Ph} = 1,6 \text{ cm}^3$ soit 0,658 m eq/g liquide

Ces résultats nous montrent que dans la fraction initiale 1 se trouvent des substances neutres, volatiles dans les conditions décrites, puisque l'acidité par unité de poids augmente légèrement après leur élimination.

Fraction 2 :

On hydrolyse 0,734 g par H_2O et titre par NaOH n.

On obtient : $\text{Me} = 3,0 \text{ cm}^3$ soit 4,08 m eq/g liquide

$\text{Ph} = 1,45 \text{ cm}^3$ soit 1,975 m eq/g liquide

$\text{Ag} = 0$

Résidu :

On hydrolyse 0,869 g dans H_2O et titre par $NaOH$ n.

On obtient : $Me = 4,8 \text{ cm}^3$ soit 5,52 m eq/g liquide

$Ph = 3,0 \text{ cm}^3$ soit 3,25 m eq/g liquide

$Ca = 0$

$Ca \text{ chaud} = 1,6 \text{ cm}^3$ soit 1,84 m eq/g liquide

L'acidité titrable totale présente après distillation des 31,4597 g de l'ester A (et hydrolyse d'une partie aliquote de chacune des fractions) = somme des acidités des différentes fractions. Nous connaissons le poids ainsi que l'acidité titrable par unité de poids de chaque fraction ; l'acidité totale sera donc de : $17,39 (2,25 + 0,562) + 2,681 (4,08 + 1,975) + 11,338 (5,52 + 3,25 + 1,84) = 185,6 \text{ m eq.}$

L'acidité totale avant distillation étant de :

$31,46 \times 6,32 = 199,0 \text{ m eq}$, il y a par distillation une perte d'acidité de 12,4 m eq, soit de 6,2%. Ceci prouve la présence dans les distillats d'une substance neutre lorsque traitée par H_2O à froid ; cette substance ne peut être que Me_3PO_4 .

Réaction de Me_3SiCl avec Na_2HPO_4

On introduit goutte à goutte 34,41 g de Me_3SiCl (0,317 moles) dans un ballon à 3 cols, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant relié à un tube à silicagel pour empêcher la pénétration d'humidité, contenant 24,49 g de Na_2HPO_4 anhydre (0,101 moles) en suspension dans 95 ml d'éther sec. On n'observe aucun échauffement. On chauffe ensuite à reflux sur bain d'huile, en maintenant l'agitation, pendant 2 heures et demie. A ce moment, l'odeur du triméthylchlorosilane a presque complètement disparu dans le mélange de réaction. On filtre et obtient deux couches liquides qu'on sépare dans une ampoule à décanter ; le solide obtenu étant composé de $NaCl$, Na_2HPO_4 , etc.

Résidu solide :

pèse 21,88 g après séchage au vide. Contient 0,232 eq de Cl^- (qu'on détermine par titrage avec $AgNO_3$ en présence de K_2CrO_4). Ainsi, au moins 0,232 moles de Me_3SiCl ont réagi et probablement la majeure partie des 0,085 autres molécules introduites ; en dégagent du HCl .

Couche inférieure du filtrat du mélange de la réaction :

pèse 12,973 g. Sent légèrement l'éther et le triméthylchlorosilane. On distille sous 10^{-3} cm . Il passe une fraction importante qui ne se condense pas : le résidu devient pâteux lorsqu'on continue à chauffer au bain-d'huile jusqu'à 280° , sans toutefois distiller.

Couche supérieure du filtrat du mélange de réaction :

on distille sous pression atmosphérique, ce qui donne une fraction de 46 ml qui passe entre 36 et 40°, et contenant 10,0 m eq de chlore. Le résidu liquide est ensuite soumis à une distillation fractionnée sous 10^{-3} cm. On obtient une fraction qui distille entre 75 et 85° et un résidu négligeable. Le distillat pèse 1,33 g. On hydrolyse et titre les fonctions acides. On obtient :

$$\text{Me} = 2,63 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ph} = 2,83 \text{ m eq/g} \quad \text{moyenne} = 2,79 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ag} = 2,91 \text{ m eq/g} \quad \text{consom. calc. } 3,20 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Le poids équivalent moyen est donc de : } 1000/2,79 = 354$$

$$\text{Le poids moléculaire de } \text{Me}_3\text{Si} - \underset{\text{O}}{\text{O}} - \text{P} - \underset{\text{OH}}{\text{O}} - \text{SiMe}_3 = 242 = \text{poids équival.}$$

$$\text{Le poids moléculaire de } (\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{PO} = 314$$

Le distillat est donc probablement formé de $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{PO}$, contaminé de produits de décomposition difficilement hydrolysables.

Réaction de Me_3SiCl avec Na_3PO_3

On introduit, goutte à goutte et sous forte agitation, 0,377 moles de triméthylchlorosilane à une suspension de 0,115 moles de Na_3PO_4 anhydre dans 100 ml d'éther, dans le même appareillage que pour la réaction précédente. Il n'y a pas d'échauffement. On chauffe à reflux pendant 4 heures et demie et filtre ensuite le mélange de réaction.

Résidu de la filtration :

pèse 17,5 g. On hydrolyse une prise et titre l'ion chlorure par du nitrate d'Ag en présence de K_2CrO_4 , en solution acide. Le résidu contient en tout 6,82 m eq/de Cl^- . Ainsi, seules 0,00682 moles de Me_3SiCl ont réagit, soit $0,00682/0,377 = 0,018$ ou 1,8 %.

Filtrat :

soumis à une distillation à température ordinaire, sous une pression de 11 mm, ne laisse pratiquement pas de résidu. Ceci nous montre que le filtrat contient uniquement du Me_3SiCl et de l'éther ; ces deux produits étant très volatils.

Réaction de Me_3SiCl avec Et_3PO_4

On introduit 36,41 g de Et_3PO_4 (0,200 moles) dans un ballon à 3 cols muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant à reflux, relié à son tour à un ballon refroidi dans un mélange d'al-

cool et de neige carbonique, afin de condenser le chlorure d'éthyle qui se dégage par la réaction. On chauffe à 105° et introduit 24,12 g de Me_3SiCl (0,222 moles) goutte-à-goutte, de façon à avoir un reflux lent et dès que celui-ci diminue on rajoute du Me_3SiCl . Dès que la moitié du Me_3SiCl est ajoutée, le reflux ne diminue plus; on élève alors la température à 125° et ajoute le restant de Me_3SiCl de la même façon. Après adjonction de la totalité de Me_3SiCl , on continue la réaction pendant 2h.45 minutes, et pèse le condensat 45 minutes plus tard.

Condensat :

pèse 4,737 g. Possède une odeur de Me_3SiCl , qui est présent en faible quantité. On ajoute un excès d'eau afin d'hydrolyser le Me_3SiCl présent, ce qui libère HCl que l'on titre par de la soude n. On obtient : $\text{Ph} = 5,08 \text{ cm}^3$, ce qui correspond à 5,08 mmoles de Me_3SiCl , soit 0,55 g. On ajoute au liquide ainsi neutralisé, quelques gouttes d'une solution de K_2CrO_4 et titre par AgNO_3 n. On utilise également 5,08 cm^3 AgNO_3 n, ce qui correspond à 0,55 g de Me_3SiCl .

Ainsi, la quantité de EtCl dégagé pendant la réaction est de : $4,74 - 0,55 = 4,19 \text{ g}$.

Mélange de réaction :

on le chauffe à nouveau à reflux, dans un bain d'huile à 145°, pendant 4 heures. Le réfrigérant à reflux est muni d'un tube à silicagel afin d'empêcher la pénétration d'humidité. On constate une nouvelle perte de poids de 5,60 g due à des substances volatiles. Le poids du mélange restant est donc de $36,41 + 24,12 - 4,74 - 5,60 = 50,19 \text{ g}$. On neutralise 0,7544 g de ce résidu à la phénolphthaléine. On ajoute quelques gouttes d'une solution de chromate de K et titre par AgNO_3 0,1 n. La consommation est de 0,5 cm^3 AgNO_3 0,1 n, ce qui correspond à 0,05 mmoles de Me_3SiCl et pour la totalité du résidu à :

$$\frac{0,05}{1000} \times 108,5 \times \frac{50,19}{0,7544} = 0,374 \text{ g de triméthylchlorosilane.}$$

Soit x le nombre de g de Me_3SiCl contenu dans les 5,60 g de produits volatils dégagés pendant le deuxième chauffage à reflux. La quantité totale de EtCl dégagé sera donc de : $4,19 + 5,60 - x = 9,79 - x \text{ g}$ soit $\frac{9,79 - x}{64,5}$ moles.

Initialement, on a introduit 0,222 eq de chlore, qui se transforment en : $0,55 + 0,374 + x \text{ g de } \text{Me}_3\text{SiCl}$ et $\frac{9,79 - x}{64,5}$ moles de EtCl .

64,5

Comme la totalité du chlore ne peut pas se retrouver (pertes de produits volatils contenant du chlore, qui n'ont pas été établies au cours de la

première opération), nous ferons des titrages alcalimétriques pour nous rendre compte de la composition des produits formés et du rendement de l'opération.

Acidité titrable du mélange de réaction après hydrolyse :

on hydrolyse 2,427 g de ce mélange dans de l'eau et titre par NaOH 0,5 n. On obtient :

$$\text{Me} = 13,14 \text{ cm}^3 \text{ soit } 2,70 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Th} = 4,9 \text{ cm}^3 \text{ soit } 1,01 \text{ m eq/g}$$

$$\text{Ag} = 1,0 \text{ cm}^3 \text{ soit } 0,203 \text{ m eq/g}$$

La présence de trois fonctions acides montre que les produits suivants se sont formés :



P. M. 226 (A) 270 (B) 314 (C)

Si l'on considère qu'il n'y a pas d'autres substances (à part $\text{Et}_3\text{P O}_4$, P. M. 182, qui n'a pas réagi) on aura :

$$\text{Qté de (C) formé} = 0,203 \text{ mmoles} = 0,0646 \text{ g/g mélange de réact.}$$

$$\text{Qté de (B) formé} = 1,01 \cdot 0,203 = 0,21 \approx 0,218 \text{ » » »}$$

$$\text{Qté de (A) formé} = 2,70 - 1,01 \text{ mmoles} = 0,382 \text{ » » »}$$

$$\text{Phosphate d'éthyle} = 0,335 \text{ » » »}$$

Le mélange de réaction contient donc : 38,2 % de (A), 21,8 % de (B), 6,5 % de (C) et 35 % de phosphate d'éthyle. Ceci nous permet de calculer approximativement la quantité de triméthylchlorosilane qui a réagi et qui est de l'ordre de 180 m eq, soit les 80 % de la quantité initiale.

O
↑
Réaction de ClP (OEt)_2 avec Si (OEt)_4

34,658 g de ClPO (OEt)_2 (0,204 moles) et 52,748 g (0,253 moles) de Si (OEt)_4 sont chauffés à reflux dans un ballon, dont le réfrigérant à reflux est relié à un ballon refroidi dans un mélange d'alcool et de neige carbonique. Après 3 h. et demie, 0,194 moles de EtCl (P. E. 13°) sont recueillis dans le ballon refroidi. Le mélange réactionnel est encore chauffé à reflux pendant deux heures mais sans condensation de gaz. Il ne se forme pas de solide. Ce mélange est ensuite distillé sous une pression de 14 mm. Il se produit d'abord une ébullition à température ordinaire sans condensation du produit qui distille. Le poids du mélange diminue de 3,46 g. Le produit qui ne se condense pas est probablement du EtCl (0,0536 moles). On recueille ensuite 12,768 g d'un distillat qui passe à 57° (P. E. 11 mm $\text{Si (OEt)}_4 = 60^\circ$). Par addition d'eau, cette fraction donne une solution neutre à la phénolphthaléine et est constituée probablement de silicate d'éthyle.

On distille ensuite 31,11 g du liquide résiduaire, sous une pression de 10^{-3} cm, en utilisant une colonne à fractionner de 8 cm remplie d'anneaux de verre. Nous résumons dans le tableau suivant les fractions recueillies, en indiquant leur poids, température de distillation (T.D.), température du bain d'ait (T. B. A.), leur consommation d'alcali pour les 3 fonctions acides de l'acide orthophosphorique, ainsi que l'indice de réfraction.

Fraction	$n_{D_{20}^{\circ}}$	T. D.	T. B. A.	Poids g	Consommation alcali en m eq/g		
					Me	Th	Ag
1		40-62°	110-115	1,387			
2		62-80	170-190	2,088			
3	1,4071	80-93	190-200	1,189	2,98	0,65	
4	1,4089	93-100	200	3,209	2,93		
5	1,4091	102-103	200	10,119			
6	1,4100	107-108	200	3,866			
7		120-160	200-280	2,443			
8	1,4143	160-170	290-306	2,929			
Résidu				2,470 _O			

Remarquons que pour la substance $(EtO)_3Si-O-P(OEt)_2$ (P. M. = 316) les consommations d'alcali après hydrolyse sont les suivantes :

Me = 3,15 m eq/g et Ph = O ; cette molécule contient 8,85 % de Si.

Le tableau précédent nous montre qu'il se produit un réarrangement considérable pendant la réaction ou la distillation, par rapport à celui attendu par la théorie de la condensation.

On redistille 8,65 g de la fraction principale (5) et recueille les fractions suivantes :

Fraction	$n_{D_{20}^{\circ}}$	T. D.	T. B. A.	Poids	Remarques
5 A	1,4033	98-103°	160	0,612	distillation très lente
5 B	1,4090	139-145	160-215	4,336	distillation continue
5 C	1,4092	145-155	215-260	1,1265	chute temp., déb.déc.
Résidu				0,730	brun cristallin

On note que par redistillation, la décomposition s'accroît encore. La majeure fraction (5B) a presque le même indice de réfraction que la fraction initiale 5. Par hydrolyse, on obtient les consommations d'alcali suivantes : Me = 2,77 m eq/g, Ph = 0,62 m eq/g et Ag = O. On détermine le pourcentage de Si, par hydrolyse dans NaOH et en précipitant SiO_2 par évaporation avec un acide. On trouve Si = 8,61 %. Si calculé pour le produit suivant : $(EtO)_3Si-O-P(OEt)_2$ est de 8,85 %.

Réaction de Me_3SiOEt avec $\text{ClPO}(\text{OEt})_2$

1,181 g (0,01 mole) de Me_3SiOEt sont chauffés à reflux pendant trois heures avec 0,018 moles de $\text{ClPO}(\text{OEt})_2$, dans un bain d'huile maintenu à 120° . Le réfrigérant à reflux est relié à un ballon qui plonge dans un mélange d'alcool et de neige carbonique et où il ne se forme pratiquement pas de condensat. La perte totale de poids du mélange de réaction est de 0,175 g. On hydrolyse le mélange de réaction avec de l'eau ($\text{ClPO}(\text{OEt})_2$ libère instantanément HCl), neutralise à la phénolphthaléine, ajoute quelques gouttes d'une solution de K_2CrO_4 et titre Cl^- par AgNO_3 n jusqu'à virage au rouge ce qui nécessite 16,97 cm^3 . Ainsi, 0,016 moles de $\text{ClPO}(\text{OEt})_2$ se trouvent encore présents dans le mélange de réaction; seule 0,001 mole a réagi. La réaction ne s'est donc pratiquement pas produite.

Réaction de Et_3PO_4 avec Me_2SiCl_2

60,8 g de phosphate d'éthyle (0,334 moles) et 25,64 g de Me_2SiCl_2 (0,199 moles) sont chauffés à reflux (sur bain d'huile), le réfrigérant à reflux étant relié à un ballon refroidi dans un mélange d'alcool et de neige carbonique afin de condenser le chlorure d'éthyle dégagé par la réaction. Le reflux commence lorsque la température du bain atteint 120° ; pendant les 90 minutes suivantes on élève la température à 160° . On cesse alors de chauffer et pèse le liquide qui s'est condensé dans le ballon refroidi. Son poids est de 19,4 g. Ce condensat possède une odeur de Me_2SiCl_2 qui a été entraîné par le chlorure d'éthyle formé. On ajoute de l'eau à ce liquide et l'abandonne pendant 12 heures. Pendant ce temps, tout le EtCl s'est évaporé et tout le Me_2SiCl_2 s'est hydrolysé en libérant 2HCl /mole. Cette solution consomme 27,6 m eq de NaOH pour être neutralisée à la phénolphthaléine. Ainsi, le condensat contenait $27,6/2 = 13,8$ mmoles de Me_2SiCl_2 , soit 1,78 g. La quantité de EtCl recueilli est donc de: $19,4 - 1,78 = 17,62$ g soit 0,273 moles.

Mélange de réaction:

pèse 67,1 g. On le transfère dans un ballon à distiller, muni d'une colonne de 8 cm, et on distille sous une pression de 22 mm. Il passe un produit qui ne se condense pas à la température ordinaire et qui occasionne une perte de poids de 2,72 g. Nous le considérons comme étant du EtCl , ce qui correspond à 0,042 moles. (La quantité totale de EtCl est donc de: $273 + 42 = 315$ mmoles). On continue la distillation et recueille les fractions groupées dans le tableau:

Fraction	T.D.	T.B.H.	Pression	Poids g	n_D^{20}	Remarques
1	92-101°	160°	15	18,176	1,4060	Correspond à : $\text{Et}_3\text{P.O}_4 : n_D^{20} = 1,4061.$
2	110	160	15	2,346	1,4060	
3	55-132	170-210	1	2,109	1,4114	
4	132-139	210-252	1	32,176	1,4205	
5	153-155	252	1	5,541	1,4225	
Résidu				9,443		

Nous constatons, par le test de Beilstein, que toutes ces fractions sont exemptes de chlore.

Bilan de la réaction :

les fractions 1 et 2 peuvent être considérées comme étant du phosphate d'éthyle (P. E. $13 \text{ mm} = 99,2$ et $n_D^{20} = 1,4061$) à cause de leur P.E. et indice de réfraction. La quantité de $\text{Et}_3\text{P.O}_4$ récupérée est donc de : $18,177 + 2,347 = 20,524$ soit 0,113 moles. La quantité de $\text{Et}_3\text{P.O}_4$ qui a réagit est de $0,334 - 0,113 = 0,221$ moles. La quantité de $\text{Me}_2\text{Si Cl}_2$ qui a réagit est de : $0,199 - 0,014 = 0,185$ moles.

Fraction 4 :

30,5795 g sont distillés sous une pression de 1 mm et les fractions isolées ainsi que leurs caractéristiques figurent dans le tableau suivant :

Fraction	T.D.	Poids g	n_D^{19}	Consommation NaOH en m eq/g après hydrolyse		
				Me	Th	Ag
4 (1)	50-130	0,906	1,4105			
4 (2)	130-132	3,733	1,4203			
4 (3)	140-142	18,016	1,4205	5,09	1,42	0
Résidu				3,15	2,94	0,66

Une prise de la fraction 4 (3) est décomposée avec Na_2O_2 dans une bombe et on détermine la quantité de SiO_2 ; ce qui nous indique que cette fraction contient 7,9 % de Si. La quantité théorique de Si dans $\text{Et}_2\text{O}_3\text{-P-O-Si (Me)}_2\text{-O-P-O}_3\text{Et}_2$ est de 7,7 %, la quantité théorique d'alcali consommée après hydrolyse de 5,5 m eq/g au méthylorange. La fraction 4 (3) qui a le même indice de réfraction que la fraction 4 initiale, possède probablement cette composition mais est contaminée par des impuretés.

Réaction entre H_3PO_4 et Et_4SiO_4

On fond 0,114 moles de H_3PO_4 (14,0 g), dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, à 65° . On introduit lentement 0,143 moles de Et_4SiO_4 (29,98 g) chauffés à 80° , à travers le réfrigérant à reflux. Il se produit une précipitation immédiate et la température du mélange de réaction monte à 82° . On chauffe ensuite à reflux pendant 30 minutes dans un bain d'huile à 150° (température du bain) et filtre. On obtient un précipité gélatineux A (15,43 g) et un filtrat colloïdal B.

Filtrat B :

par distillation, on obtient 5,61 g d'une fraction qui passe entre 78 et 80° et que nous avons identifié comme étant de l'alcool. Le résidu liquide est distillé sous 15 mm, et donne une fraction de 4,93 g qui passe entre 62 et 70° (correspond à Et_4SiO_4 avec quelques impuretés). Il reste un résidu gélatineux de 10,90 g, semblable en apparence au précipité A, mais probablement décomposé quelque peu.

Résidu A :

on agite 12,278 g avec 100 ml d'éther sec et centrifuge. On obtient une poudre blanche C (après séchage du précipité) et une solution D.

Poudre C :

on effectue sur cette poudre des analyses de Si et P. On détermine le Si par hydrolyse de la poudre avec NaOH dilué, filtre et calcine le précipité. On dose le P en le précipitant sous forme de $Mg_2P_2O_7$. On obtient : Si = 18,9 % et P = 19,5 %.

Le rapport des atomes de Si aux atomes de P présents dans la molécule est donc de :

$$\frac{\text{Si (atomes)}}{\text{P (atomes)}} = \frac{18,9 : 28}{19,5 : 31} = 1,07$$

En chauffant la poudre C, il se produit un dégagement gazeux. Ce gaz brûle en donnant une flamme bleue et jaune et décolore une solution d'eau de brome. Ce dégagement a lieu entre 80 et 320° et cause une diminution de poids de 21,9 % de la poudre initiale. Par chauffage au rouge, la diminution totale de poids est de 22,1 %. Ceci nous indique la présence de restes organiques dans la molécule. La poudre C est totalement insoluble dans l'alcool, l'éther, le dioxane, le chloroforme, le benzène, mais se dissout dans NaOH n. C'est probablement un composé de poids moléculaire élevé.

Solution D : on chasse l'éther, à pression ordinaire. Le résidu a l'apparence du mélange de réaction initiale. Si on continue à chauffer, il se dégage de l'alcool à 78° et il se forme un résidu gélatineux duquel on peut extraire une poudre blanche avec de l'éther, comme précédemment.

Réaction de P_4O_{10} avec Me_3SiOEt

On chauffe à reflux, dans un bain d'huile, pendant 70 heures à 70° , 0,0328 moles de P_4O_{10} (9,317 g) avec 0,280 moles de Me_3SiOEt (32,978 g); le réfrigérant à reflux étant relié à un tube à silicagel afin d'éviter l'entrée d'humidité. Au bout de ce temps, le solide s'est entièrement dissout (sauf 0,001 g) et le mélange de réaction a diminué de 0,2 g en poids.

Par hydrolyse du mélange de réaction par un excès d'eau froide et puis titrage par NaOH n, on obtient les résultats suivants exprimés en m. eq/g mélange de réaction :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
2,59	0,772	0,185	2,62	6,17

Le liquide de réaction restant est chauffé à nouveau à reflux pendant 24 heures, à 70° , et on constate une perte de poids de 0,17 g. On hydrolyse et titre comme précédemment, ce qui nous donne les résultats suivants : (en m eq/g du mélange de réaction obtenu) :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
2,37	0,828	0,179	2,37	5,75

Si on néglige la faible quantité de P_4O_{10} qui ne s'est pas dissoute et les faibles pertes de poids occasionnées par la réaction, on a :

$$\text{Pourcentage de } P_4O_{10} \text{ dans ule mélange initial} = \frac{9,317 \times 100}{9,317 + 39,978} = 22,8 \%$$

Chaque molécule de P_4O_{10} , libère par hydrolyse intégrale, 4 fonctions acides titrables à chacun des indicateurs : méthylorange, phénolphtaléine et Ca, successivement. L'acidité théorique titrable au méthylorange après hydrolyse de P_4O_{10} est donc de : $4000/284 = 14,98$ m eq/g. L'acidité théorique titrable du mélange, avant réaction, au méthylorange est alors de : $14,08 \times 0,22 = 3,10$ m eq/g et l'acidité totale pour les 3 fonctions acides, de 9,30 m eq/g.

Après 70 heures de réaction, l'acidité totale libérée par hydrolyse à l'eau froide, puis à $Ca(OH)_2$ à chaud, est de 6,17 m eq/g du mélange de réaction ce qui correspond à une perte d'acidité de :

$$\frac{9,30 - 6,17 \times 100}{9,30} = 33,7 \%$$

La perte en acidité après 24 heures supplémentaires de réaction est de :

$$\frac{9,30 - 5,75}{9,3} \times 100 = 38 \%$$

On soumet 8,286 g du liquide de réaction restant, à un lent courant d'air sec dans un vide poussé, afin d'éliminer Me_3SiOEt qui est volatil dans ces conditions, les phosphates restant dans le résidu puisque pas volatils. On note une perte de poids de 3,234 g soit de 39 %. Le mélange de réaction contient donc toujours 39 % de Me_3SiOEt . Le mélange initial avec réaction, contient : $\frac{32,978 \times 100}{32,978 + 9,317} = 78 \% \text{ Me}_3\text{SiOEt}$.

Donc sur 19 g de liquide $7,8 - 3,9 = 3,9$ g de Me_3SiOEt (3 mmoles) ont réagi avec 2,2 g de P_4O_{10} (0,75 mmoles) et par conséquent,

1 molécule de P_4O_{10} a réagi avec 4 molécules de Me_3SiOEt .

On a vu que chaque molécule de P_4O_{10} libère 12 fonctions acides par hydrose. Pour chaque molécule de Me_3SiOEt qui réagit avec une molécule de P_4O_{10} , il se forme un groupe OP-OEt qui n'est pas hydrolysé dans les conditions décrites, d'où diminution d'une fonction acide par hydrolyse. Comme au total 4 molécules de Me_3SiOEt réagissent avec une molécule de P_4O_{10} , 4 des 12 fonctions acides initialement présentes, ne sont plus libérées après hydrolyse, ce qui provoque théoriquement une perte d'acidité de 33,3 % ; nous trouvons par titrage une perte de 38 %.

Réaction de P_4O_{10} avec Me_3SiOEt en présence de Et_3N

0,019 moles de P_4O_{10} (5,400 g), 0,157 moles de Me_3SiOEt (18,514 g) et 0,0052 moles de Et_3N (0,521 g) sont chauffées à reflux, pendant 92 heures, à l'abri d'humidité. Au bout de ce temps, un résidu huileux important demeure, contenant probablement tout l'excès de Et_3N . On hydrolyse une fraction du mélange de réaction et titre par NaOH . On obtient les résultats suivants : (en meq/g du mélange obtenu) :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
2,35	0,76	0,0723	2,17	5,35

Le rapport du nombre de molécules de Me_3SiOEt à celui des molécules de P_4O_{10} initiales est de $0,157/0,019 = 8,27$.

Dans le cas de la même réaction mais en absence de Et_3N ce rapport était de : $0,280/0,0328 = 8,53$.

Si nous multiplions les résultats obtenus (par titrage avec NaOH) par le facteur $8,53/8,27 = 1,03$, afin de pouvoir comparer avec ceux obtenus en effectuant la réaction en absence de Et_3N , on aura :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
2,42	0,783	0,0745	2,24	5,49

Ces valeurs représentent donc les acidités titrables après hydrolyse lorsqu'on fait réagir 1 mole de P_4O_{10} avec 8,53 moles de Me_3SiOEt en présence d'une faible quantité de Et_3N , pendant 92 heures à 80° .

Les résultats obtenus dans la réaction sans Et_3N , après chauffage pendant 70 heures à 70° , sont les suivants :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
2,59	0,772	0,185	2,62	6,17

Ceci nous montre que la réaction se ralentit considérablement en présence de Et_3N .

Réaction de P_4O_{10} avec $Si(OEt)_4$

0,198 moles de $Si(OEt)_4$ (41,14 g) et 0,0114 moles de P_4O_{10} (3,188 g) sont chauffés à reflux, à l'abri de l'humidité, pendant 45 minutes à 180° . Au bout de ce temps, la quantité de solide non dissout est de 0,01 g environ. On laisse refroidir, puis filtre. On obtient alors un liquide limpide de couleur jaunâtre. On hydrolyse une fraction de ce liquide et l'alcool formé est évaporé sous vide à 40° . On filtre pour éliminer le SiO_2 qui s'est formé et titre par $NaOH$ n. Par addition de $CaCl_2$, un nouveau précipité apparaît (Ca_2SiO_4); on filtre, lave le précipité et ajoute les eaux de lavage au filtrat; l'adjonction d'une nouvelle quantité de chlorure de Ca ne provoque plus de précipitation. Ces titrages nous donnent les résultats suivants : (en m eq/g mélange de réaction) :

Me	Ph	Ca (froid)	Ca (chaud)	Total
0,93	0,75	0,47	0,045	2,15

Dans le mélange initial, avant réaction on a :

$$\frac{3,188}{41,14 + 3,188} = 7,2\% \text{ de } P_4O_{10}.$$

Nous avons vu que 284 g de P_4O_{10} libèrent 12 eq d'acide par hydrolyse, soit $12000/284 = 42,24$ m eq/g P_4O_{10} . Donc, dans le mélange initial avant réaction, il y a $42,24 \times 0,072 = 3,05$ m eq d'acide/g. La perte d'acidité titrable après réaction et hydrolyse du produit de réaction est de 0,9 m eq/g, soit de 29,5 %.

BIBLIOGRAPHIE

Partie théorique.

- 1) L.H. Thomas, Soc. 826, 1946.
- 2) A. Scattergood, H.W. Miller et J. Gammon: J. Am. Soc., 67, 2150 (1945).
- 3) E. Cherbuliez, J.P. Leber et A.M. Ulrich: Helv. Chim. Acta, 36, 911, (1953).
- 4) E. Cherbuliez et J.P. Leber: Helv. Chim. Acta, 35, 644 (1952).
- 5) Idem.
- 6) E. Cherbuliez et J.P. Leber: Helv. Chim. Acta, 36, 2594 (1952).
- 7) J.B. Sanderens: Traité de Chimie Organique de Grignard, 5, 1011 (1937), et 9, 93 (1939), également E. Carrière et H. Bonnet, ibid, 2, 1055-1082 (1936) et G. Vavon ibid., 877-888.
- 8) J.N.E. Day et C.K. Ingold: Trans. Faraday Soc., 37, 686 (1941).
- 9) Voir plus loin.
- 10) R.O. Sauer: J. Am. Chem. Soc., 67, 1810 (1945), ibid. 68, 2291 (1946).
- 11) R.O. Sauer: J. Am. Chem. Soc., 66, 1707 (1944).
- 12) Voir partie expérimentale.
- 13) Nous remercions La Fonte Electrique S.A., Bex, de nous avoir fourni ce produit.
- 14) Nous remercions M. W.F. Ruedi, du département de Chimie Analytique de l'Université de Genève, qui a effectué la détermination quantitative de l'éthanol par la méthode de Rochat, H.C.A., 29, 819 (1946).
- 15) Voir 11.
- 16) Les fonctions P-O-Me ne sont pas hydrolysées à froid avec une vitesse comparable à celle observée dans ce cas.
- 17) L'élimination d'ester triméthylphosphorique pendant la distillation, sous vide poussé, de $(\text{MeO})_2\text{P}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{P}(\text{OMe})_2$ est prouvée indirectement par la disparition d'acidité totale titrable et est décrite plus loin. Ceci confirme l'hypothèse qu'il se forme du phosphate triméthylrique dans ce cas.
- 18) Voir «An Introduction to the Chemistry of the silicones» de E.G. Rochow. Editeurs: John Wiley & Sons, Inc. N.-Y.
- 19) Ibid., page 68.

Partie expérimentale.

- 1) D'après Brunisholz: Helv. Chim. Acta, 30, 2028 (1947).
- 2) Helv. Chim. Acta, 36, 537 (1953).
- 3) Notons que chaque liaison pyrophosphate libère 2 fonctions acides orthophosphoriques, d'après l'équation:
$$\begin{array}{c} \text{P} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{O}-\text{P} = \text{P}-\text{OH} + \text{HO}-\text{P} \text{O} \end{array}$$
- 4) R.O. Sauer: J. Am. Chem. Soc., 66, 1707 (1944).
- 5) Arbrezov, Ivanov: J. Russ. Phys. Chem. Soc., 47, 2015 (1915).

